

**Watersysteemverkenningen 1996**

**Een analyse van de problematiek  
in aquatisch milieu**

## **Fenolherbiciden**

**Dinoseb  
Dinoterb  
DNOC**

**RIZA nota 94.004  
rapport RIKZ-94.002**

**ISBN 903690143X**

<b>H.G.K. Ordelman</b>	<b>- RIZA</b>
<b>P.C.M. van Noort</b>	<b>- RIZA</b>
<b>J.M. van Steenwijk</b>	<b>- RIZA</b>
<b>J.E.M. Beurskens</b>	<b>- RIZA *</b>
<b>R. Faasen</b>	<b>- RIZA</b>
<b>M.A. Beek</b>	<b>- RIZA</b>
<b>E.H.G. Evers</b>	<b>- RIKZ</b>

\* thans werkzaam bij RIVM, Bilthoven

**Januari 1994**

## Voorwoord

Op 25 januari 1990 heeft de Hoofddirectie van de Waterstaat het RIZA en het RIKZ (voorheen Dienst Getijdewateren) de opdracht verstrekt Watersysteemverkenningen (WSV) uit te brengen. De WSV leveren de kwantitatieve informatie die nodig is om de streefbeeld en toetsbaar te maken. Daarnaast vormen ze de basis voor de evaluatie van het voorgenomen beleid voor de periode 1991-1996 en voor de ontwikkeling van aanvullend waterhuishoudkundig beleid voor de periode daarna. In de notitie "Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water" (MilBo-Wa) zijn streef- en grenswaarden voor water en waterbodem vastgesteld voor ongeveer 170 stoffen en parameters. Daarnaast zijn er veel potentiële risicostoffen waarvoor nog geen grenswaarden voor water en waterbodem zijn vastgesteld, omdat de benodigde kennis daartoe ontbreekt.

Om een juiste inschatting te kunnen maken van de problematiek rond deze stoffen in de watersystemen, is nader onderzoek naar belasting, voorkomen, gedrag en toxische effecten noodzakelijk.

In het project Stofstudies wordt ten behoeve van de WSV deze huidige kennis over stoffen of stofgroepen geïnventariseerd en gebundeld. De studies bieden de mogelijkheid de effectiviteit van het huidige en voorgenomen waterhuishoudkundig beleid te toetsen. Daarnaast dienen zij als ondersteuning bij de formulering van aanvullend beleid en het opstellen van onderzoeksprogramma's.

De voorliggende nota is het resultaat van de stofstudie over de fenolherbiciden dinoseb, dinoterb en dinitro-*o*-cresol (DNOC).

In het kader van de WSV zijn reeds stofstudienota's verschenen over trifenyyltinverbindingen, carbamaten, dithiocarbamaten en triazinen.

De auteurs bedanken ing. F.H. Wagemaker en mw. J. Botterweg (RIZA) voor hun begeleiding bij de totstandkoming van hoofdstuk 3, bronnen en emissies, respectievelijk hoofdstuk 6, toxiciteit in aquatisch milieu.

# Inhoud

<b>Voorwoord</b>	
<b>Lijst met afkortingen</b>	7
<b>Summary</b>	9
<b>Samenvatting</b>	13
<b>1 Inleiding</b>	17
1.1 Achtergronden	17
1.2 Doelstellingen	17
1.3 Beperkingen	18
1.4 Literatuur	18
<b>2 Fysisch-chemische stofeigenschappen</b>	21
2.1 Identificatie	21
2.2 Fysisch-chemische karakterisering	22
2.3 Chemisch verwante verbindingen	23
2.4 Literatuur	23
<b>3 Bronnen en emissies naar aquatisch milieu</b>	25
3.1 Bronnen en emissies tijdens industriële processen	25
3.1.1 Productie	25
3.1.2 Formulering	26
3.2 Bronnen en emissies tijdens toepassingen	28
3.3 Risico-omvang van de emissies	33
3.4 Grensoverschrijdende emissies	34
3.4.1 Atmosferische depositie	34
3.4.2 Aanvoer via grote rivieren	34
3.5 De situatie in Europa	35
3.5.1 Productie	35
3.5.2 Formulering	35
3.5.3 Toepassing in Europa	36
3.6 Samenvatting en conclusies	36
3.7 Literatuur	38
<b>4 Gedrag in aquatisch milieu</b>	41
4.1 Inleiding	41
4.2 Oplosbaarheid en vervluchtiging	41
4.3 Sorptie en speciatie	42
4.4 Omzetting in zoet en zout aquatisch milieu	44
4.5 Bioconcentratie	45
4.6 Verspreiding in watersystemen	46
4.7 Conclusies en aanbevelingen	54
4.8 Literatuur	55

<b>5 Voorkomen in aquatisch milieu</b>	57
5.1 Analysetechnieken	57
5.2 Metingen in zoete watersystemen	58
5.2.1 Metingen in oppervlaktewater	58
5.2.2 Metingen in grondwater	65
5.2.3 Metingen in regenwater	66
5.3 Metingen in zoute watersystemen	66
5.4 Metingen in organismen en sediment	68
5.5 Overschrijding van de kwaliteitsdoelstellingen en/of indicatieve MTR-waarde	69
5.6 Conclusies en aanbevelingen	71
5.7 Literatuur	73

<b>6 Toxiciteit in aquatisch milieu</b>	75
6.1 Toxiciteit in aquatisch milieu	75
6.1.1 Toxiciteit in zoet aquatisch milieu	75
6.1.2 Toxiciteit in zout aquatisch milieu	78
6.2 Normstelling en afleiding indicatieve MTR-waarde	79
6.3 Humane toxiciteit	80
6.4 Effekten op de gebruiksfuncties van watersystemen	82
6.5 Samenvatting en conclusies	82
6.6 Literatuur	83

<b>7 Beleidsverzicht</b>	87
7.1 Nationaal milieubeleid	87
7.1.1 Algemeen milieubeleid	87
7.1.2 Waterkwaliteitsbeleid	87
7.1.3 Landbouw- en gewasbeschermingsbeleid	89
7.2 Internationaal milieubeleid	91
7.3 Juridisch kader	92
7.4 Voortgang van het voorgenomen beleid	93
7.5 Effekten van het beleid op de watersystemen; knelpunten	94
7.6 Conclusies en aanbevelingen	96
7.7 Literatuur	97

## **Bijlagen**

1	Productieprocessen van dinoseb en dinoterb
2	Spreadingoverzichten van de belangrijkste teelten waarin fenolherbiciden worden toegepast
3	Gebruikscondities voor dinoterb en DNOC
4	Aanvoer van fenolherbiciden via de Rijn en Maas
5	SOM-3: processchema, systeemkenmerken, stoffeigenschappen, resultaten; ECoS: hydrodynamische gegevens, randvoorwaarden en procesformuleringen
6	Gehanteerde klassificatiesystemen voor aquatische toxiciteit
7	Risico-schatting aquatische organismen
8	Gezondheidskundige gevaarsbeoordelingsmethode

# Lijst met afkortingen

## *Instituten, onderzoeksinstituten, overheidsorganen*

BKH	Adviesbureau Bongaerts, Kuyper en Huiswaard
CTB	Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen
CUWVO	Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren
DGW	Dienst Getijdewateren
EG	Europese Gemeenschap
EPA	Environmental Protection Agency
HS	Hoogheemraadschap
IRC	Internationale Rijn Commissie
KIWA	Keuringsinstituut voor Waterleidingartikelen
Nefyto	Nederlandse Stichting voor Fytofarmacie
PD	Plantenziektenkundige Dienst van de Dienst Landbouwkundig Onderzoek (DLO)
RIKZ	Rijksinstituut voor Kust en Zee
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
RIWA	Samenwerkende Rijn- en Maaswaterleidingbedrijven
RIZA	Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling
VROM	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
ZS	Zuivering(s)schap

## *Beleidstermen*

AMvB	Algemene Maatregel van Bestuur
BMW	Bestrijdingsmiddelenwet
ENW	Evaluatienota Water
MilBoWa	Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water
MJP-G	Meerjarenplan Gewasbescherming
NAP	Noordzee-actieplan
NMP	Nationaal Milieubeleidsplan
NW3	Derde Nota Waterhuishouding
RAP	Rijn-actieplan
SNL	Struktuurnota Landbouw
WVO	Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren

### *Technische termen*

ADI	acceptable daily intake (opnamenorm)
BCF	bioconcentratiefactor
CAS	chemical abstracts system (registratiesysteem)
CLOGP	database met geëvalueerde $K_{ow}$ -waarden
DT <sub>50</sub>	degradation time: tijd waarin 50% van de oorspronkelijke vorm van de stof is verdwenen
ECoS	Estuarine Contaminant Simulator; verspreidingsmodel voor stoffen in een estuarium
EC <sub>50</sub>	50% effect concentratie
EDA	elektron-donor-acceptor
H	Henry-konstante
HPLC	high pressure liquid chromatography
HTOA	humanaan toxicologisch onderbouwde advies(waarde)
$K_{oc}$	organische koolstof-water-verdelingscoëfficiënt
$K_{om}$	organische stof-water-verdelingscoëfficiënt
$K_{ow}$	octanol-water-verdelingscoëfficiënt
LC <sub>50</sub>	50 % lethale concentratie
LD <sub>50</sub>	50% lethale dosis
MTR	maximaal toelaatbaar risiconiveau
NEC	no effect concentration
NOEC	no observed effect concentration
PEC	predicted environmental concentration
$pK_a$	zuurdissociatiekonstante
SOM-3	steady-state verspreidingsmodel voor organische microverontreinigingen
UBS	uniform beoordelingssysteem stoffen
UV	ultraviolet
VR	verwaarloosbaar risiconiveau
WSV	Watersysteemverkenningen

## Summary

This report contains the most recent information about the dinitrophenol herbicides dinoseb, dinoterb and DNOC. The problems in the aquatic environment are analysed, and goals set in the National Policy Document on Water Management and the Netherlands Multy-Year Crop Protection Plan are discussed.

Dinoterb is mainly used as a herbicide in the cultivation of wheat and potatoes. DNOC is mainly used in the cultivation of potatoes. Dinoseb was used in the cultivation of potatoes. It has not been approved anymore since 1990 in the Netherlands.

### **Emissions of dinitrophenol herbicides to the aquatic environment**

The main emissions result from use as a pesticide in agriculture. The total emissions in 1991 were estimated to be 4,6 tonnes. The emissions of DNOC are the most important (3,5 tonnes in 1991). Besides, transboundary fluxes through the Rivers Rhine, Meuse, Scheldt and the Ghent-Terneuzen canal are important. The transboundary fluxes of dinitrophenol herbicides through the Rivers Rhine and Meuse are estimated to be 5 tonnes/year.

The use of DNOC has increased strongly since 1985, probably as a result of its being (partly) used as a substitute for dinoseb (since 1990). The use of dinoterb has also increased since 1985. The total use of the three dinitrophenol herbicides has decreased since 1985, mainly because of banning dinoseb.

Because of the strong toxicity of dinoterb for aquatic organisms, emissions of dinoterb represent the greatest risk. This is not only the case near application areas, but also in aquatic systems situated farther from application areas.

### **Environmental characteristics and toxicity in aquatic systems**

The dinitrophenol herbicides studied do not volatilize and are neither sediment-bound nor do they accumulate in organisms. They are transformed slowly (50 % degradation time is at least about ten days). The structure of the transformation products is not exactly known. Probably hydroxylated aromates are formed, being mineralized after opening of the ring structure. Dinitrophenol herbicides can be transported to large aquatic systems.

Data about transformation of dinitrophenol herbicides in marine aquatic systems have not been found.

The dinitrophenol herbicides are acutely very toxic to fish and crustaceae. The Netherlands water quality objectives for dinoseb and DNOC are set at 0,02  $\mu\text{g/l}$  and 0,3  $\mu\text{g/l}$ , respectively. For dinoterb a preliminary

ry water quality objective of 0,0034 µg/l is derived. This value is based on two available toxicity data.

### **Occurrence in aquatic systems**

The three dinitrophenol herbicides are found in Dutch inland waters (national and regional) and in Dutch marine waters as well.

The concentrations of dinoseb and dinoterb in the River Rhine have decreased since 1988. For dinoseb and dinoterb in 1992 the Netherlands water quality objectives incidentally have been exceeded up to eleven times, however. A decrease in the concentrations of dinoseb in the Meuse has not occurred yet, despite the ban in the Netherlands, Belgium and France. DNOC has quite often been found in the Meuse. Very remarkable are the high concentrations found in the transboundary waters Scheldt and the Ghent-Terneuzen canal.

In several regional waters, the three dinitrophenol herbicides have been found in high concentrations. In some waters, the concentrations exceeded the water quality objectives up to 600 times (dinoseb). Since 1991, the preliminary water quality objective for dinoterb has been exceeded most frequently, the median value of exceedance is eleven times.

All three dinitrophenol herbicides have been found in the North Sea, dinoseb up to 700 times the negligible risk value (VR), dinoterb up to 2000 times the indicative VR. DNOC has also been found in the Wadden Sea, up to 50 times the VR.

In groundwaters, dinoseb has been found in concentrations which exceeded the groundwater standard (0,1 µg/l) up to 92 times. In later measurements, dinoseb was incidentally found in lower concentrations. As could be expected from their properties, dinitrophenol herbicides have not been found in sediment.

### **Policy**

The Netherlands Multy Year Crop Protection Plan sets objectives for pesticides concerning emission reductions to surface water of 70 to 80 % in the year 1995 increasing to > 90 % in the year 2000, as compared to 1985. These objectives are to be reached, for example, by decreasing the use of pesticides, taking measures to reduce emissions and by withdrawing approval of so called "critical applications" of individual pesticides. For this purpose, all individual pesticides are studied to find applications that do not meet the "operational environmental criteria" of aquatic toxicity, persistence and leaching potential. The approval of these "critical applications" has to be withdrawn by virtue of the Pesticides Act, which is to be modified to include criteria on leaching potential and persistence. Although this legal action is in an advanced stage, the emission reductions are expected to be reached mostly by voluntary action of the agricultural trade and the pesticide industry. The termination of critical applications of individual pesticides will also be achieved on the basis of voluntariness. It is not to be expected that critical applications will be terminated shortly.

For dinoterb, some applications have to be terminated before the year 1995 because of aquatic toxicity. This is supported by the found concentrations in several waters. For DNOC, some applications have to be terminated before the year 2000 because of leaching into the



groundwater. It is not expected that the critical applications of dinoterb will be terminated before the year 1995, indeed.

Most of the measures for decreasing the use of pesticides are still in a preliminary stage.

In conclusion, it is not certain whether the objectives for reduction of emissions to surface water will be reached in time.

### **Prognosis**

The concentrations of dinoseb will decrease in future as a result of the withdrawn approval in the Netherlands, Germany, Belgium and France. On short term, severe risks for aquatic organisms cannot be ruled out. In future, it is also possible that dinoseb will be found in groundwater due to leaching. The emissions of dinoterb and DNOC are expected to remain stable or rise slightly. These two pesticides represent a risk for aquatic organisms.

### **Conclusions and recommendations**

- 1 The dinitrophenol herbicides dinoterb and DNOC have been approved, although knowledge about transformations in the aquatic environment and effects of these transformation products on aquatic organisms is insufficient.
- 2 It is as yet unclear whether withdrawing approval of critical applications of those two pesticides will be put to effect.
- 3 More investigation is needed into transformation products of dinitrophenol herbicides and the fate and effects of these transformation products.
- 4 The use of dinoterb and DNOC has doubled since 1985. DNOC has in 1991 used about three times more than dinoterb.
- 5 More attention should be paid to a careful use of dinoterb, especially because of the strong toxicity for aquatic organisms.
- 6 In addition to freshwaters, the three dinitrophenol herbicides were found in the North Sea. DNOC was found in the Wadden Sea, too.
- 7 In the Rivers Rhine, Meuse, Scheldt and the Ghent-Terneuzen canal, the dinitrophenol herbicides were found quite often compared to regional waters.
- 8 In regional waters, the three dinitrophenol herbicides were quite often found in concentrations exceeding the Netherlands water quality objectives, incidentally up to 600 times (dinoseb).
- 9 The causes and the extent of transboundary fluxes are known insufficiently.
- 10 Dinoterb should be measured more often.



# Samenvatting

In deze studie is de meest recente informatie over de fenolherbiciden dinoseb, dinoterb en dinitro-*o*-cresol (DNOC) gebundeld. Er is een analyse gemaakt van de problemen die deze stoffen in het aquatisch milieu veroorzaken. Daarnaast zijn de beleidsdoelen zoals weergegeven in de derde Nota waterhuishouding en het Meerjarenplan Gewasbescherming getoetst.

Dinoterb wordt vooral gebruikt voor onkruidbestrijding in de teelten van tarwe en aardappelen. DNOC wordt vooral gebruikt in de aardappelteelt. Dinoseb werd eveneens gebruikt in de aardappelteelt. Dit middel is sinds 1990 verboden.

## **Bronnen en emissies naar aquatisch milieu**

De belangrijkste emissies van fenolherbiciden naar het aquatisch milieu worden veroorzaakt door gebruik in de landbouw. De totale emissies zijn geschat op 4,6 ton in 1991. De emissies van DNOC zijn het grootst (3,5 ton in 1991). Daarnaast bereiken fenolherbiciden het Nederlands aquatisch milieu door buitenlandse aanvoer via de Rijn, Maas, Schelde en kanaal Gent-Terneuzen. De aanvoer via de Rijn en Maas is geschat op 5 ton/jaar.

Het gebruik van DNOC is sinds 1985 fors toegenomen, waarschijnlijk door (gedeeltelijke) substitutie van dinoseb (na 1990). Het gebruik van dinoterb is eveneens toegenomen sinds 1985. Het totaalgebruik van de drie fenolherbiciden is sinds 1985 afgenomen, veroorzaakt door het verbod voor dinoseb.

Als gevolg van de sterke toxiciteit van dinoterb voor vissen, leveren na 1990 de emissies van dinoterb de grootste risico's op. Dit geldt zowel voor watersystemen nabij toepassingsgebieden (sloten, vaarten) als voor verderaf gelegen watersystemen (rivieren, meren).

## **Gedrag en toxiciteit in aquatisch milieu**

De bestudeerde fenolherbiciden gedragen zich in het aquatisch milieu als niet-vervluchtigende, niet-sedimentgebonden en waarschijnlijk niet-accumulerende stoffen. Zij worden in water langzaam (halfwaardetijden tenminste enkele tientallen dagen) omgezet. De identiteit van de omzettingsproducten is niet bekend. Waarschijnlijk ontstaan gehydroxyleerde aromaten, die gemineraliseerd kunnen worden na ringopening. Grootschalige verspreiding van fenolherbiciden is mogelijk. Er zijn geen gegevens gevonden over de omzetting van fenolherbiciden in zout aquatisch milieu.

De fenolherbiciden zijn acuut zeer toxisch voor vissen en kreeftachtigen. De grenswaarden van dinoseb en DNOC bedragen 0,02  $\mu\text{g/l}$  respectievelijk 0,3  $\mu\text{g/l}$ . Voor dinoterb is een indicatieve waarde van het maximaal toelaatbaar risico (indicatieve MTR-waarde) afgeleid van 0,0034  $\mu\text{g/l}$ . Deze waarde is gebaseerd op slechts twee beschikbare toxiciteitsgegevens.

### **Voorkomen in aquatische systemen**

De drie fenolherbiciden zijn in zowel zoet (rijks- en regionale wateren) als in zout aquatisch milieu aangetroffen. De concentraties dinoseb en dinoterb in de Rijn dalen sinds 1988. Voor dinoseb en dinoterb worden echter in 1992 nog steeds overschrijdingen van de grenswaarde (max. 8 maal) respectievelijk het indicatieve MTR (max. 11 maal) in de Rijn waargenomen. Daling van de concentraties dinoseb in de Maas is ondanks gebruiksverboden in Nederland, België en Frankrijk niet waargenomen. DNOC wordt in de Maas relatief vaak aangetroffen. Opvallend zijn de hoge concentraties fenolherbiciden in de grensoverschrijdende wateren Schelde en het kanaal Gent-Terneuzen.

In de regionale wateren zijn ook hoge concentraties fenolherbiciden gesignaleerd. Hier zijn overschrijdingen van de grenswaarden gesignaleerd tot 600 maal (dinoseb). Van de drie fenolherbiciden wordt sinds 1991 voor dinoterb het indicatieve MTR gemiddeld met de hoogste faktor overschreden.

Alle drie fenolherbiciden zijn sinds 1990 aangetroffen in de Noordzee, dinoseb tot 700 maal het verwaarloosbaar-risiconiveau (VR), dinoterb tot ruim 2000 maal het VR. DNOC is daarnaast aangetroffen in de Waddenzee, tot 50 maal het VR.

Dinoseb is in 1988 in grondwater aangetoond tot 92 maal de wettelijke grondwaternorm (0,1  $\mu\text{g/l}$ ). In meer recente metingen zijn incidenteel lagere concentraties dinoseb aangetroffen. Er zijn, zoals verwacht, geen fenolherbiciden in sediment aangetroffen.

### **Beleidsverzicht**

Het Meerjarenplan Gewasbescherming streeft emissiereducties na van bestrijdingsmiddelen naar oppervlaktewater van 70 à 80 % in 1995, oplopend tot meer dan 90 % in het jaar 2000. Deze reducties dienen enerzijds te worden bereikt door een afname in het verbruik en toepassing van emissiereducerende maatregelen, anderzijds door een stofgerichte aanpak in het toelatingsbeleid. Voor elk toegelaten bestrijdingsmiddel wordt hiertoe nagegaan welke toepassingen niet voldoen aan de operationele milieukriteria aquatische toxiciteit, persistentie en uitspoeling. Deze toepassingen moeten worden gesaneerd op grond van de Bestrijdingsmiddelenwet, die voor de criteria uitspoeling en persistentie nog moet worden aangepast. Hoewel deze aanpassingen in een gevorderd stadium verkeren, wordt door de rijksoverheid de oplossing vooral gezocht in overleg en vrijwillige medewerking van het landbouwbedrijfsleven. Ook de sanering van milieukritische toepassingen zal naar verwachting op basis van vrijwilligheid verlopen. Er wordt niet verwacht dat de eerstkomende jaren een stofgerichte sanering van toepassingen zal plaatsvinden.

Voor dinoterb moeten een aantal toepassingen op grond van aquatische toxiciteit vóór 1995 gesaneerd worden. De noodzaak hiervan wordt onderstreept door de meetcijfers. Voor DNOC moeten een aantal toepassingen op grond van uitspoeling naar het grondwater vóór 2000 gesaneerd worden. Op grond van het bovenstaande wordt niet verwacht dat de sanering van toepassingen van dinoterb inderdaad vóór 1995 plaatsvindt.

Het gros van de maatregelen voor algemene verbruiksredukties bevindt zich nog in de verkennende en voorbereidende fase. Op grond van het voorgaande wordt verwacht dat de beoogde emissiereductiedoelstellingen van 70 à 80 % in 1995 niet tijdig zullen worden gehaald.

### **Prognoses**

De gehalten dinoseb zullen in de toekomst verder afnemen door een gebruiksverbod in Nederland, Duitsland, België en Frankrijk. Op korte termijn is het vóórkomen van grote risico's voor waterorganismen echter niet uit te sluiten. Tevens is het mogelijk dat ook in de toekomst dinoseb in het grondwater aangetroffen wordt wegens een na-ijleffect. De emissies van dinoterb en DNOC zullen op de korte termijn tenminste gelijk blijven. Voor beide stoffen zijn daarbij risico's voor waterorganismen mogelijk.

### **Conclusies en aanbevelingen**

- 1 Het overzicht in de voortgang van de sanering van milieukritische toepassingen van dinoterb is onvoldoende.
- 2 De fenolherbiciden dinoterb en DNOC zijn toegelaten terwijl er onvoldoende kennis is over omzettingen in het aquatisch milieu en over effecten op waterorganismen.
- 3 Er moet meer onderzoek gedaan worden naar omzettingsprodukten van fenolherbiciden in het aquatisch milieu en het gedrag en de toxiciteit van deze produkten.
- 4 Het gebruik van dinoterb en DNOC is sinds 1985 ongeveer verdubbeld. DNOC wordt momenteel ongeveer drie keer zo veel gebruikt als dinoterb.
- 5 Meer aandacht moet worden besteed aan een zorgvuldig gebruik van dinoterb vanwege de sterke acute toxiciteit voor vissen.
- 6 Naast zoet aquatisch milieu zijn alle drie fenolherbiciden ook aangetroffen in de Noordzee. DNOC is daarnaast aangetroffen in de Waddenzee.
- 7 In de Rijn, Maas, Schelde en kanaal Gent-Terneuzen zijn de fenolherbiciden vaak aangetroffen ten opzichte van regionale wateren.
- 8 In de regionale wateren zijn hoge concentraties fenolherbiciden aangetroffen, tot 600 maal de grenswaarde (dinoseb).
- 9 De omvang en oorzaak van de buitenlandse aanvoer van fenolherbiciden is onvoldoende bekend.
- 10 Aanbevolen wordt dinoterb op de I-lijst van de vierde Nota waterhuishouding te plaatsen. Dinoseb en DNOC staan reeds op de I-lijst.



# 1 Inleiding

## 1.1 Achtergronden

Fenolherbiciden, ook wel dinitroalkylfenolen of dinitrofenolen genoemd, worden sinds lange tijd gebruikt als bestrijdingsmiddel. Het gebruik van het fenolherbicide DNOC in de aardappelteelt dateert bijvoorbeeld van het eind van de vorige eeuw. Naast de fenolherbiciden DNOC en dinoterb is ook dinoseb in het verleden veel gebruikt.

Kenmerkend voor de fenolherbiciden is het brede werkingsspektrum. Zij zijn giftig voor eenjarige tweezaadlobbige planten en voor sommige andere organismen. DNOC wordt als insekten-, onkruidbestrijdingsmiddel en als loofdodingsmiddel toegepast.

Het brede werkingsspektrum van fenolherbiciden blijkt mede tot gevolg te hebben dat ook onbedoelde neveneffecten als gevolg van het gebruik optreden. Wegens problemen op het gebied van teratogeniteit, reproductie en acute toxiciteit, heeft dinoseb in 1990 geen verlenging van de toelating meer gekregen. Voor de fenolherbiciden dinoterb en DNOC wordt het gebruik in toenemende mate als milieubezwaarlijk gezien. Daarnaast worden zij opgenomen in onderzoeksprogramma's met betrekking tot de risico's voor het milieu. In dit kader is het onderhavige rapport tot stand gekomen. Het rapport verschaft een overzicht van de huidige beschikbare kennis over de fenolherbiciden dinoseb, dinoterb en DNOC met betrekking tot het aquatisch milieu. Belangrijke criteria bij de keuze van deze drie fenolherbiciden zijn geweest:

- zij zijn toegelaten in Nederland (1989);
- het (geschatte) jaarlijkse gebruik is groter dan 10 ton, en/of
- de toxische concentratie is kleiner dan de oplosbaarheids grens.

## 1.2 Doelstellingen

Het doel van deze studie met betrekking tot drie fenolherbiciden is tweeledig:

1. een analyse geven van de problematiek in aquatisch milieu: een beschrijving van belasting, voorkomen, gedrag en effecten en een probleemanalyse waarin wordt toegelicht hoe de aanwezigheid van deze fenolherbiciden het functioneren van de verschillende watersystemen kan verstoren door effecten op gevoelige organismen. Dit wordt zo mogelijk gedifferentieerd naar de verschillende watersystemen of watertypen;
2. toetsen van het beleid, gebaseerd op de derde Nota waterhuishouding (1989) en het Meerjarenplan Gewasbescherming (1991): een analyse van de emissiereductie- en waterkwaliteitsdoelstellingen.

gen voor de betreffende bestrijdingsmiddelen en hun onderlinge samenhang.

In deze studie wordt gebruik gemaakt van de meest recente kennis over drie fenolherbiciden. Het is mogelijk dat essentiële kennis op bepaalde gebieden (nog) niet beschikbaar is. In dat geval worden aanbevelingen gedaan voor nader onderzoek, waarbij vermeld wordt of onderzoeken gepland zijn of reeds lopen.

De studie is breed van opzet. De volgende aspecten komen aan de orde:

1. stoffeïenschappen;
2. bronnen en emissies naar het oppervlaktewater;
3. verspreidingsgedrag in aquatisch milieu;
4. voorkomen in aquatisch milieu;
5. aquatische ecotoxiciteit;
6. beleidsoverzicht.

In het kader van de Watersysteemverkenningen 1996 zijn reeds stofstudienota's uitgebracht van trifenylnitroverbindingen (Crijns et al., 1992), carbamaten (Ordelman et al., 1993a), dithiocarbamaten (Ordelman et al., 1993b) en triazinen (Ordelman et al., 1993c).

### 1.3 Beperkingen

In principe beperkt deze studie zich tot informatie die direct betrekking heeft op aquatische systemen. Situaties die zich afspelen in de bodem of in gewassen komen niet of zeer summier aan de orde. Daarnaast ligt de nadruk op de beschrijving van de situatie in Nederland. In enkele gevallen wordt de situatie in de stroomgebieden van de Rijn en Maas kort toegelicht.

### 1.4 Literatuur

Crijns, O.M., P.B.M. Stortelder, P.C.M. Frintrop, T.E.M. ten Hulscher, J.M. van Steenwijk en F.H. Wagemaker

Trifenylnitroverbindingen. Watersysteemverkenningen, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu, RIZA-nota nr. 92.014, 1992

Derde Nota Waterhuishouding

Water voor nu en later. Tweede Kamer, vergaderjaar 1988-1989, 21 250, nrs. 1-2. 's-Gravenhage, 1989.

Meerjarenplan Gewasbescherming

Tweede Kamer, 1990-1991, 21 667, nrs. 3-4, 's-Gravenhage, 1991.

Ordelman, H.G.K., P.B.M. Stortelder, T.E.M. ten Hulscher, F.H. Wagemaker, J.M. van Steenwijk, J. Botterweg, P.C.M. Frintrop en H.G. Evers

Carbamaten. Watersysteemverkenningen 1996, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. RIZA nota nr. 93.010, DGW nota nr. 93.022, 1993a.

Ordelman, H.G.K., P.C.M. van Noort, J.M. van Steenwijk, T.E.M. ten Hulscher, M.A.

Beek, J. Botterweg, R. Faasen, P.C.M. Frintrop en H.G. Evers

Dithiocarbamaten. Watersysteemverkenningen 1996, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. RIZA nota nr. 93.025, DGW rapport nr. 93.041, 1993b.



Ordelman, H.G.K., P.C.M. van Noort, J.M. van Steenwijk, M.A. Beek, T.E.M. ten  
Hulscher en H.G. Evers

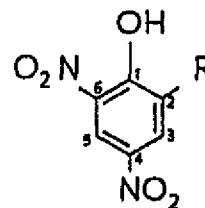
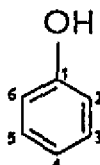
*Triazinen. Watersysteemverkenningen 1996, een analyse van de problematiek in  
aquatisch milieu. RIZA nota nr. 93.036, DGW/RIKZ rapport nr. 93.050, 1993c.*



## 2 Fysisch-chemische stoffeigenschappen

### 2.1 Identificatie

Het algemene kenmerk van de fenolherbiciden is een fenolgroep in de molekuulstructuur (zie figuur 2.1a).



a

b

Figuur 2.1 a: De fenolgroep, die kenmerkend is voor fenolherbiciden;  
b: De dinitrofenolgroep, kenmerkend voor dinitrofenolen.

In deze stofstudie zijn dinoseb, dinoterb en dinitro-*o*-cresol (DNOC) bestudeerd. Zij behoren tot de dinitrofenolen. Dinitrofenolen bezitten twee nitro-(NO<sub>2</sub>)groepen, die in de molekuulstructuur (figuur 2.1a) op de plaatsen 4 en 6 gesitueerd zijn. Op plaats 2 van de fenolgroep in figuur 2.1a bevindt zich een alkylgroep R, die voor de verschillende dinitrofenolen varieert. De algemene structuurformule voor dinitrofenolen wordt weergegeven in figuur 2.1b. In de onderstaande tabel (2.1) worden de namen van de bestudeerde fenolherbiciden, de molekuulformules en de structuurformules weergegeven.

Tabel 2.1: De bestudeerde fenolherbiciden, de molekuulformules en de structuurformules (Worthing en Hance, 1991).

naam	molekuulformule	structuurformule
dinoseb	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
dinoterb	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
DNOC	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	

Fenolherbiciden worden al dan niet in combinatie met andere actieve stoffen zoals isoproturon en mecoprop-p toegepast. In tabel 2.2 worden de CAS-nummers, chemische namen en de Nederlandse handelsmerknamen van de bestudeerde fenolherbiciden en hun formuleringen weergegeven.

Tabel 2.2: CAS-nummers en chemische namen (IUPAC-systematiek) van de bestudeerde fenolherbiciden en handelsmerknamen van formuleringen van Nederlandse toelatingen (Gewasbeschermingsgids, 1993; Worthing en Hance, 1991; CTB, 1993).

naam	CAS-num- mer	chemische naam  handelsnamen
dinoseb	88-85-7	2- <i>sec</i> -butyl-4,6-dinitrofenol  niet meer toegelaten sinds 1990
dinoterb	420-07-1	2- <i>tert</i> -butyl-4,6-dinitrofenol  Herbogil vloeibaar, Tolkan S-7800 N, Tolkan S-9126N, DM 88
DNOC	534-52-1	4,6-dinitro- <i>o</i> -cresol  Aseptadenol, Shell DNC vloeibaar, Trifocide-vloeibaar DNOC, Brabant DNC Olie, Brabant DNOC vloeibaar, Luxan DNOC-vloeibaar, Brabant DNOC vloeibaar (V), Trifanex, Luxan DNOC-olie geconc.

## 2.2 Fysisch-chemische karakterisering

De fysische en chemische eigenschappen van de bestudeerde fenolherbiciden lopen uiteen als gevolg van de verschillen in restgroepen aan de specifieke fenolgroep (zie de structuurformule in figuur 2.1). In tabel 2.3 wordt een aantal belangrijke fysisch-chemische eigenschappen voor de betreffende fenolherbiciden, voor zover bekend, vermeld.

Tabel 2.3: Fysisch-chemische eigenschappen van de bestudeerde fenolherbiciden (Worthing en Hance, 1991).

naam	molmassa (g/mol)	verschijnings- vorm	smeltpunt (°C)	kookpunt (°C)
dinoseb	240,0	oranje vaste stof	30-40	-
dinoterb	240,2	gele vaste stof	125,5-126,5	ontleedt boven 220 °C
DNOC	198,1	geelachtige kristallen	86	explosiegevaar bij droge stof

De fenolherbiciden zijn oranje of geel van kleur. Bij kamertemperatuur komen zij voor als een vaste stof. DNOC wordt meestal met 10 % water bevochtigd ter voorkoming van explosiegevaar. Gegevens over dichtheden zijn niet bekend.

### 2.3 Chemisch verwante verbindingen

Op grond van de molekuulstructuur hebben fenolherbiciden een chemische verwantschap met de nitrobenzenen en de fenolen. Echter vanwege de specifieke eigenschappen van de nitro-groep (elektronen-zuigend) zijn fenolherbiciden minder goed te vergelijken met aromatisch gebonden chloor. Voorbeelden van fenolen zijn carbol, cresol, chloorcresolen en chloorfenolen.

In de bestrijdingsmiddelen sfeer worden de fenolen als desinfectiemiddel gebruikt. De kennis over effecten van desinfectiemiddelen op mens en milieu is erg fragmentarisch (Reijnders, 1991). In oppervlaktewater worden stoffen als fenol en cresol betrekkelijk snel afgebroken. De chloorfenolen en chloorcresolen breken een stuk minder goed af dan fenol en cresol.

### 2.4 Literatuur

CTB

College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen, register van toegelaten bestrijdingsmiddelen in de landbouw, Wageningen, 1993.

Gewasbeschermingsgids

Handboek voor de bestrijding van ziekten, plagen en onkruiden en de toepassing van groeiregulatoren in de akkerbouw, veehouderij, tuinbouw en het openbaar groen.

Informatie en Kennis Centrum Akker- en Tuinbouw/Plantenziektenkundige Dienst, Wageningen, dertiende (herziene) druk, 1993.

Reijnders, L.

Bestrijdingsmiddelen. Milieu-informatie, Boom Meppel - Amsterdam, 1991.

Worthing, C.R. en R.J. Hance

The pesticide manual. The British Crop Protection Council, 9th edition, 1991.



## 3 Bronnen en emissies naar aquatisch milieu

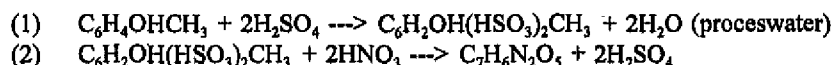
### 3.1 Bronnen en emissies tijdens industriële processen

#### 3.1.1 Produktie

##### Produktieproces (naar Worthing, 1983; SRI, 1981)

Dinoseb en dinoterb worden niet in Nederland geproduceerd. Het produktieproces van DNOC wordt hieronder weergegeven. De produktieprocessen van dinoseb en dinoterb worden in bijlage 1 uiteengezet.

De eerste produktiestap voor de produktie van DNOC is het toevoegen van zwavelzuur aan 2-methylfenol, waardoor sulfonering optreedt (1). Het disulfofenol wordt vervolgens opgelost in water waaraan salpeterzuur is toegevoegd. Door de (tweetraps) nitreringsreactie wordt vervolgens het fenolherbicide DNOC gevormd (2).



##### Produktieomvang en -lokaties

DNOC wordt alleen geproduceerd in Rotterdam. De produktie (1986) wordt geschat op ongeveer 400 ton/jaar. Het grootste deel van de produktie wordt geëxporteerd.

##### Resultaten van uitgevoerde saneringsmaatregelen

In 1991 bestond de afvalwaterbehandeling van de DNOC-produktie uit een kaarsenfilter gevolgd door in serie geschakelde koolabsorbers (aktief-koolfilters). Het verwijderingsrendement van de installatie bedroeg circa 90 %, uitgaande van een influentconcentratie van 400 mg/l (2,3 kg/dag), een gemiddelde effluentconcentratie van 10 mg/l (0,25 kg/dag) (maximaal 20 mg/l) en een einddebiet van 25 m<sup>3</sup> per dag.

##### Recente ontwikkelingen

Bij de DNOC-produktielokatie in Rotterdam is een aanvullende tweetraps biologische zuivering gebouwd. Stapsgewijs wordt het DNOC-afvalwater uit de aktief koolfiltratie toegevoegd. Er wordt uitgegaan van een verwijderingsrendement in de orde van >> 99 %.

## Omvang van emissies

De emissies in de Nieuwe Waterweg als gevolg van de productie van DNOC in Rotterdam worden van 1987 tot 1992 geschat op gemiddeld 0,2 ton/jaar (Rijkswaterstaat, 1993). Volgens opgave van het productiebedrijf is de totale lozing sinds 1992 teruggebracht tot minder dan 7 kg per jaar (productie én formulering).

### 3.1.2 Formulering

De toegelaten formuleringen van de fenolherbiciden zijn aangegeven in tabel 3.1. Dit zijn alleen natte formuleringen. Dinoseb is in Nederland niet meer toegelaten sinds 1990.

Tabel 3.1: Toegelaten formuleringen van dinoterb en DNOC (oktober 1993) (Gewasbeschermingsgids, 1993).

bestanddelen		type formulering	concentratie
aktieve stof	mengstof		aktieve stof
dinoterb	-	vloeistof	250 g/l
dinoterb	isoproturon	vloeistof	190 g/l
dinoterb	mecoprop-p	vloeistof	180 g/l
DNOC	-	pasta	46%
DNOC	-	vloeistof	130-200 g/l

### Formuleringsomvang en -lokaties

De formuleringslokaties voor 1993 zijn weergegeven in tabel 3.2. Het gehele kwantum DNOC dat in Nederland wordt verkocht, wordt ook in Nederland geformuleerd. De formuleringsomvang is onbekend.

Tabel 3.2: Aantal toelatingshouders (formuleringsbedrijven én distributeurs), aantal formuleringslokaties voor de fenolherbiciden (1993) (RIZA, interne informatie).

component	aantal toelatingshouders	aantal formulering- ringslokaties	formulerings- lokaties
dinoterb	2	0	-
DNOC	5	2	Rotterdam, Elst

## Omvang van emissies

Het zelfstandige DNOC-formuleringsbedrijf (Elst) heeft een eigen afvalwaterverwerking. Dit bedrijf loost geen bedrijfsafvalwater, maar voert het zo geconcentreerd mogelijk af ter verbranding.

Voor het aan productie gekoppeld DNOC-formuleringsbedrijf (Rotterdam) is dit anders. Het afvalwater van de formulering wordt hier ook via de afvalwaterzuivering gevoerd. De emissies van dit bedrijf worden



volgens opgave van het bedrijf in totaal geschat op minder dan 7 kg per jaar (1993). Dit zijn de emissies van productie én formulering.

### **Resultaten uitgevoerde saneringsmaatregelen**

#### **Huidige situatie**

Momenteel wordt bij het formuleringsbedrijf te Elst het procesafvalwater apart opgevangen en ter vernietiging (verbranding) afgevoerd.

Op de productie- en formuleringslocatie Rotterdam wordt het afvalwater uit de tankput van de opslagfaciliteiten en de formuleer- en afvullinstallatie, indien met DNOC verontreinigd, via de afvalwaterzuivering afgevoerd. Indien zich calamiteiten voordoen, kan het afstromende hemelwater opgevangen en geloosd worden, nadat in een vistoxiciteitstoets is vastgesteld dat het hemelwater niet toxisch is.

#### **Voorziene ontwikkelingen**

Het Nederlandse (vergunningen-)beleid is geënt op de CUWVO-aanbevelingen uit 1989. Hierin wordt gesteld dat sanering van bestrijdingsmiddelenformuleringsbedrijven en gecombineerde productie/formuleringsbedrijven primair moet plaatsvinden door het treffen van bronmaatregelen om de hoeveelheid verontreinigd afvalwater te minimaliseren. Hierbij is afvoer door verbranding economisch en milieuhygiënisch te prefereren boven zuivering (dit betekent feitelijk een nullozing) (zie ook Bult en Heerink, 1991; TAUW, 1990). Voor de formuleringslocatie te Elst is dit reeds gerealiseerd. Bij herziening op termijn van de lozingsvergunningen voor de locatie Rotterdam zal met deze aanbeveling rekening worden gehouden.

Tevens beveelt CUWVO (1989) een zodanige opzet en bedrijfsvoering aan, dat voorkómen wordt dat hemelwater kan worden verontreinigd. Eventueel te lozen hemelwater mag slechts worden geloosd nadat met een vistoxiciteitstest is gebleken dat in onverdunde vorm geen significante sterfte optreedt. Dit wordt bij de lozende locatie te Rotterdam reeds uitgevoerd.

Op grond van het voorgaande wordt er bij de verdere berekeningen in deze rapportage van uitgegaan dat de emissies van actieve stoffen ten gevolge van formulering in 1995 niet meer plaatsvinden.

In het kader van de Post Sandoz richtlijn is in 1990 tevens vastgelegd dat producenten en distributeurs van bestrijdingsmiddelen maatregelen gaan nemen om grootschalige verontreiniging van het oppervlaktewater bij een incident te voorkómen. Dit zijn voornamelijk maatregelen met betrekking tot brandbestrijding en bluswateropvang.

### 3.2 Bronnen en emissies tijdens toepassingen

#### Toepassingsgebieden

Dinoterb en DNOC worden alleen toegepast binnen de landbouw. In huishoudens, industrie en nijverheid worden zij niet gebruikt (VROM, 1985a; VROM, 1985b). Ditzelfde gold ook voor dinoseb vóór 1990. In 1990 heeft dinoseb geen verlenging van de toelating meer gekregen. Er is geen opgebruikregeling na 1 januari 1990 vastgesteld. Dit houdt in dat na deze datum dinoseb niet meer toegepast mocht worden.

#### Gebruiksomvang en -regio's

In tabel 3.3 wordt een overzicht gegeven van de omzetcijfers voor 1985, 1988 en 1991. Voor DNOC is de omzet voor 1992 ook gegeven. In de tabellen 3.4a en 3.4b worden gedetailleerde gebruiksverdelingen weergegeven voor dinoseb en dinoterb (1988). Voor de geografische ligging van de diverse toepassingsregio's wordt verwezen naar bijlage 2. In bijlage 3 staan de gebruikscondities voor dinoterb en DNOC.

Tabel 3.3: Omzet van drie fenolherbiciden voor 1985, 1988 en 1991 (en 1992, DNOC) (CUWVO, 1990; RIZA, interne informatie; Nefyto, jaarverslagen).

component	toepassings- regio's	teelten	omzet (ton/jaar)			
			1985	1988	1991	1992
dinoseb	Zeeland	aardappelen	455	560	0	0
dinoterb	Groningen, Zeeland	tarwe	33	31	79	-
DNOC	Groningen, Zeeland	aardappelen	86	24	242	154
totaal			574	615	321	-

- Onbekend.

Uit tabel 3.3 blijkt dat de omzet van dinoterb sinds 1988 is toegenomen. De omzet van DNOC is sinds 1985 ook sterk toegenomen. In 1992 is de omzet van DNOC ten opzichte van 1991 weer afgenomen, mede doordat gebruiksalternatieven beschikbaar zijn gekomen. Het is nog niet duidelijk in hoeverre zich deze afname zal voortzetten. De totale omzet van de drie fenolherbiciden is sinds 1985 afgenomen, voornamelijk veroorzaakt door het gebruikverbod voor dinoseb.

In de tabellen 3.4a en 3.4b worden tweemaal verbruikstotalen weergegeven. Het bovenste 'totaal' geeft het geschatte totaalverbruik in 1988 weer op basis van dosering, frequentie en kans dat het middel op het areaal wordt toegepast. Het onderste 'totaal' is het totaalgebruik zoals dat door de verschillende instanties wordt opgegeven.

### Dinoseb (toegestaan tot 1990)

Dinoseb is een herbicide dat werd toegepast voor loofddoding (pootaardappelen) en voor onkruidbestrijding (peulvruchten). Het werkt voornamelijk via contactwerking op de bovengrondse delen van de plant, verstoort de ademhaling en remt de fotosynthese. Het middel was gericht tegen eenjarige dicotyle onkruiden. De belangrijkste toepassingsgebieden binnen de landbouw waren loofddoding en onkruidbestrijding bij aardappelteelten (Berends, 1988). Tabel 3.4a geeft een overzicht van de areaalverdeling (voor 1988).

Tabel 3.4a: Areaalverdelingen van de landbouwtoepassingen van dinoseb (1988) (CUW-VO, 1990; Werkgroep Akkerbouw, 1990; Meerjarenplan Gewasbescherming, 1991; Berends, 1988).

gewas	areaal (ha)	gemiddelde dosering				gebruiksverdeling (%)		
		kg/ha	kans (%) <sup>1</sup>	frequentie <sup>2</sup>	kg/ha/j			
<b>akkerbouw</b>								
consumptie-aardappelen	75.543	3,5	85	1,2	3,3	249 (252)	44	
erwten	41.995	0,92	95	1	0,86	36	18	
fabriksaardappelen	58.316	2,8	65	1	1,8	105	6	
pootaardappelen	34.487	3,8	100	2	7,5	26 (182)	31	
veldbonen	10.211	0,68	45	1	0,33	3,4	1	
totaal, geschat (1988)							578	100
werkelijk totaalverbruik (1988)							560	

kg/ha/j = kg/ha x kans x frequentie;

ton/j = kg/ha/j x areaal;

- 1 Met de kans wordt aangegeven op welk deel van het areaal het middel jaarlijks gemiddeld wordt toegepast;
- 2 De jaarlijkse toepassingsfrequentie;
- 3 De tussen haakjes vermelde waarden, afkomstig van de Werkgroepen Meerjarenplan Gewasbescherming, zijn gebruikt voor het totaal.

### Dinoterb

Dinoterb is een herbicide dat voornamelijk via contactwerking op de bovengrondse delen leidt tot verstoring van de ademhaling en remming van de fotosynthese. Het is gericht tegen eenjarige dicotyle planten. De belangrijkste toepassingsgebieden binnen de landbouw zijn onkruidbestrijding in graan- en aardappelteelten (Berends, 1988). Tabel 3.4b geeft een overzicht van de areaalverdelingen (1988).

De omzet van dinoterb is sinds 1985 gestegen (zie tabel 3.3). Dit is mogelijk een gevolg van substitutie van dinoseb.

Tabel 3.4b: Arealverdeling van de landbouwtoepassingen van dinoterb (1988) (CUW-VO, 1990; Berends, 1988).

gewas	areaal (kg/ha)	gemiddelde dosering				gebruiks- verdeling (%)	
		kg/ha	kans (%) <sup>1</sup>	frequen- tie <sup>2</sup>	kg/ha/j		ton/j
<b>akkerbouw</b>							
consumptie-aardappelen	8.257	1,3	50	1	0,63	5,2	18
wintergerst	7.404	0,94	40	1	0,38	2,8	10
wintertarwe	34.411	0,99	35	1	0,37	12,7	43
zomergerst	14.165	0,76	80	1	0,61	8,6	29
totaal, geschat (1988)						29,3	100
werkelijk totaalverbruik (1988)						31	

kg/ha/j = kg/ha x kans x frequentie;

ton/j = kg/ha/j x areaal;

1 Met de kans wordt aangegeven op welk deel van het areaal het middel jaarlijks gemiddeld wordt toegepast;

2 De jaarlijkse toepassingsfrequentie.

### DNOC

DNOC is een insecticide met een stofwisseling-stimulerende werking. Tevens is het een herbicide met voornamelijk contactwerking op bovengrondse delen, waardoor de ademhaling wordt verstoord en de fotosynthese wordt geremd. Momenteel is de belangrijkste toepassing van DNOC loofddoding bij pootaardappelen (> 90 %). Overige toepassingsvelden zijn onkruidbestrijding (aardappelen, bonen, erwten, maïs, gladiolen, vlas, grassen, prei). Daarnaast wordt DNOC toegepast ter bestrijding van eieren van bladluizen, appelbladvlo, wintervlinder, kokerrups en dergelijke bij grootfruit en boomkwekerijgewassen.

Ondanks de niet te verwaarlozen omvang van het gebruik, zijn geen gegevens over gebruiksverdelingen gevonden (Berends, 1988). De bijlagen bij het Meerjarenplan Gewasbescherming geven ook onvoldoende inzicht hierin. Een areaalgerichte uitwerking wordt derhalve buiten beschouwing gelaten.

Waarschijnlijk is de gebruiksverdeling van DNOC globaal te vergelijken met de (oude) situatie voor dinoseb door substitutie. Opvallend is in dat kader de toename in de omzet van DNOC van 1988 naar 1991 van respectievelijk 24 naar 242 ton (zie tabel 3.3). In 1992 is de omzet weer gedaald naar 154 ton, als gevolg van het beschikbaar komen van gebruiksalternatieven zoals Reglone (diquat dibromide) en Finale (glufosinaat-ammonium). Op grond van de huidige ervaringen met deze alternatieven wordt vooralsnog geen verdere gebruiksafname van DNOC verwacht.

De toelating van DNOC staat momenteel ter discussie op grond van arbeidshygiënische overwegingen. Door het CTB wordt het middel voor de laatste keer verlengd tot 1 november 1994. De fabrikanten kunnen tegen deze beslissing in beroep gaan, waardoor het niet zeker is of daadwerkelijk een verbod van kracht zal worden.

### **Omvang van emissies**

De gebruiksemissies van de fenolherbiciden kunnen globaal worden berekend wanneer voor de verschillende emissieroutes een bepaald percentage van de dosering als emissie wordt geschat. In CUWVO (1990) en in de Werkgroepen van het Meerjarenplan Gewasbescherming is de emissie op deze wijze geschat. Hierbij is gecorrigeerd voor individuele stoffeigenschappen en toepassingsmethoden. De resultaten voor de fenolherbiciden worden weergegeven in tabel 3.5 (voor 1988 en 1991). In deze tabel is tevens de samenstelling van de totale emissiefactor weergegeven.

De resultaten betreffen schattingen van iedere emissieroute. De totale emissiefactor is een optelsom van deze verschillende schattingen. De totale emissie moet dan ook als indicatief worden beschouwd. De uitgevoerde schattingen zijn echter de beste schattingen die momenteel voorhanden zijn. Voor meer achtergrondinformatie over de gerapporteerde emissiefactoren wordt verwezen naar de bij tabel 3.5 genoemde bronnen.

Inmiddels zullen de grootste emissies in tabel 3.5, veroorzaakt door het gebruik van dinoseb, zijn gereduceerd. Daarentegen zullen de gebruiksemissies van dinoterb en DNOC zijn toegenomen.

De gehanteerde verschillen in uitspoeling tussen de drie fenolherbiciden zijn niet te verklaren uit de gegevens in hoofdstuk 4, gedrag in aquatisch milieu. De oorzaak is een zeer grote gevoeligheid van het uitspoelingsmodel voor veranderingen in sorptie en omzettingssnelheid voor stoffen die een geringe sorptie én een hoge omzettingssnelheid in de bodem hebben. In feite is de mate van uitspoeling van stoffen zoals fenolherbiciden zeer onzeker. In de praktijk is alleen dinoseb in grondwater aangetroffen. DNOC en dinoterb konden niet in grondwater worden aangetoond.

Tabel 3.5: Samenstelling van de emissiefactor naar oppervlaktewater voor gebruik van de 3 fenolherbiciden (1988 en 1991) (CUWVO, 1990; Wagemaker et al., 1990; Wagemaker en De Heer, 1990; Wagemaker, 1990; Werkgroep Beperking Emissie, 1990; RIZA, interne informatie).

component	toepassing	emissiefactor (%) <sup>1</sup>								totale emissiefactor (%)	emissie (ton/jaar)	
		sput-restanten <sup>2</sup>	condens-goten	reinigen kas	uitspoeling <sup>3</sup>	regen-leidingen	drift <sup>4</sup>	afspoeling	atm. depositie		1988	1991
dinoseb	volle grondteelt	1	-	-	3	-	0,04	0,35	0,01	4,4	24,6	0
dinoterb	volle grondteelt	1	-	-	<0,001	-	0,04	0,35	0,01	1,4	0,43	1,1
DNOC	volle grondteelt	1	-	-	0,05	-	0,04	0,35	0,01	1,5	0,35	3,5
totaal											25,42	4,6

- 1 De waarden zijn uitgedrukt als percentage van de toegepaste hoeveelheid bij een gemiddeld nat oppervlak van 4% (RIZA, interne informatie);
- 2 Zie voor maatregelen Niebeek (1990) en Werkgroep Carbo Flo (1989);
- 3 Afhankelijk van omzettingssnelheid, mate van sorptie, toepassingstijdstip, neerslagoverschot en gelijkmatigheid van waterstroming in de bodem (milieufiches, Van de Linden en Boesten, 1989; Boesten, 1988). Zie ook de toelichting op de vorige pagina;
- 4 Zie ook PD (1991).

### 3.3 Risico-omvang van de emissies

De emissies die optreden door toepassing van de verschillende fenolherbiciden, kunnen worden getoetst aan de risico's die zij in het aquatisch milieu voor organismen veroorzaken. Daartoe wordt het begrip *relatieve risico-emissie* gehanteerd. Met de *risico-emissie* wordt de emissie per stof gerelateerd aan het gedrag in aquatisch milieu en de toxiciteit voor aquatische organismen. Omdat risico-emissies geen absoluut hanteerbare grootheden zijn, maar slechts een onderlinge vergelijking tussen de verschillende stoffen mogelijk maken, wordt het begrip *relatief* gebezigd. De *relatieve risico-emissies* kunnen bij benadering geschat worden uit (zie ook de toelichting bij tabel 3.6):

- (i) de absolute waarden van de emissies of de doseringen per hectare;
- (ii) het milieuchemisch gedrag;
- (iii) (indicatieve) maximaal toelaatbaar risico (MTR)-waarden.

De *relatieve risico-emissies* zijn opgesteld voor twee situaties:

- (a) de "near-field"-situatie: de situatie in de directe omgeving van toepassingsgebieden. Dit kunnen sloten of vaarten zijn.
- (b) de "far-field"-situatie: de situatie na verspreiding naar grotere watersystemen. Dit kunnen rivieren of meren zijn.

Voor informatie over omzetting en indicatieve MTR's wordt verwezen naar hoofdstuk 4 (gedrag in aquatisch milieu) en hoofdstuk 6 (toxiciteit in aquatisch milieu). Gegevens over de doseringen zijn ontleend aan paragraaf 3.2. De berekende *relatieve risico-emissies* voor dinoterb en DNOC staan in tabel 3.6. Voor dinoseb zijn geen *risico-emissies* berekend, omdat dit middel is verboden.

#### **Ad (a): de "near-field"-situatie**

Voor de "near-field"-situatie wordt aangenomen dat nog geen omzetting van fenolherbiciden heeft plaatsgevonden, omdat zij maar langzaam worden omgezet.

De dosering (bij de teeltsector met het hoogste verbruiksaandeel) wordt gehanteerd met de aanname dat het volume belast "near-field" oppervlaktewater in een konstante verhouding staat tot het behandelde areaal.

#### **Ad (b): de "far-field"-situatie**

Voor de beoordeling van de "far-field"-situatie voor fenolherbiciden is van belang dat zij in water langzaam (halfwaardetijden van één tot enkele maanden) omgezet worden en als gevolg van vrijwel volledige dissociatie geen affiniteit voor zwevend stof en sediment hebben. De aard van de omzetting is voor alle fenolherbiciden waarschijnlijk gelijk: omzetting van de nitrogroep in een OH- of NH<sub>2</sub>-groep. Verondersteld wordt dat deze omzetting voor alle fenolherbiciden leidt tot een gelijke verandering van de toxiciteit. Onder deze aanname is de *relatieve risico-emissie* berekend op basis van de indicatieve MTR- of grenswaarde van de fenolherbiciden zelf.

Bovenstaande berekeningen zijn gebaseerd op landelijke gemiddelden. Op lokale schaal kunnen variaties voorkomen met betrekking tot doseringen, emissies, verdunning en dergelijke.

Tabel 3.6: Relatieve risico-emissies van fenolherbiciden (1991).

component	emissie 1991	ind. MTR/ grenswaar- de	dosering <sup>1</sup>	emissie- faktor	far-field risico- emissie <sup>2</sup>	near-field risico- emissie <sup>3</sup>
	ton/jaar	µg/l	kg/ha	%	10 <sup>11</sup> m <sup>3</sup> /jaar	10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> /ha
dinoterb	1,1	0,0034	0,99	1,4	324 (96%)	4,1 (96%)
DNOC	3,5	0,3	3,5 <sup>4</sup>	1,5	12 (4%)	0,17 (4%)

1 bij de hoogste verbruiksbijdrage (bijlage 2);

2 emissie/MTR;

3 dosering \* emissiefactor/MTR;

4 schatting voor consumptie-aardappelen op basis van substitutie van dinoseb door DNOC.

De grote verschillen in risico-emissies tussen dinoterb en DNOC worden veroorzaakt door het grote verschil tussen de indicatieve MTR voor dinoterb en de grenswaarde van DNOC.

Uit tabel 3.6 kan geconcludeerd worden dat van de fenolherbiciden de emissies van dinoterb voor zowel nabij toepassingsgebieden als voor veraf gelegen watersystemen veruit de grootste risico's vormen.

### 3.4 Grensoverschrijdende emissies

#### 3.4.1 Atmosferische depositie

Er zijn momenteel geen gegevens bekend over atmosferische depositie van fenolherbiciden in Nederland. De emissiefactor als gevolg van atmosferische depositie is in tabel 3.5 geschat op 0,01 %. Nader onderzoek naar de werkelijke omvang van atmosferische depositie is wenselijk.

#### 3.4.2 Aanvoer via grote rivieren

In de jaren 1987 tot en met 1992 zijn door het KIWA (Puijker en Van Genderen, 1988, 1990, 1991 en 1992; Janssen en Van Genderen, 1993) organische microverontreinigingen in de Rijn en Maas gemeten. De resultaten voor de fenolherbiciden worden weergegeven in tabellen 5.1a, 5.1b en 5.1c (hoofdstuk 5, voorkomen in aquatisch milieu). Met deze gegevens is een berekening uitgevoerd naar de aanvoer van fenolherbiciden via deze rivieren. Omdat de concentraties van dinoseb in de Rijn een dalende trend vertonen, zijn in deze berekening de meest recente meetgegevens (1990 t/m 1992) gebruikt, zie ook bijlage 4. De concentraties van DNOC in de Maas zijn in 1992 toegenomen ten opzichte van voorgaande jaren, zie ook bijlage 4. Gezien de grote



onzekerheden in de vrachtschatting, moeten de resultaten slechts als indicatief worden beschouwd.

De totale aanvoer van fenolherbiciden via de rivieren Rijn en Maas is geschat op ongeveer 5 ton/jaar. De aanvoer van de individuele fenolherbiciden ligt in dezelfde orde van grootte als de emissies vanuit de landbouw (zie bijlage 4).

Uit bovenstaande berekening blijkt dat de aanvoer van fenolherbiciden via de grote rivieren een reële bron kan zijn voor het aantreffen van deze stoffen in het aquatisch milieu.

### **3.5 De situatie in Europa**

#### **3.5.1 Productie**

##### **Bronnen en emissies**

Dinoseb werd geproduceerd bij Hoechst A.G. in Frankfurt aan de Main. Deze productie is in 1989 gestaakt. De geproduceerde hoeveelheid (1988) wordt geschat op 1.000 tot 10.000 ton/jaar. Dinoseb wordt niet in de stroomgebieden van de Maas geproduceerd. Dinoterb en DNOC worden niet in de buitenlandse stroomgebieden van de Rijn en Maas geproduceerd. Met betrekking tot eventuele emissies zijn geen gegevens bekend.

##### **Saneringsmaatregelen**

Op Europees niveau zijn geen gegevens bekend over de emissies na fysisch-chemische en biologische behandeling. Evenmin zijn er gegevens bekend over de resultaten van uitgevoerde saneringsmaatregelen.

#### **3.5.2 Formulering**

##### **Bronnen en emissies**

Er is geen nauwkeurig inzicht in de situatie van formuleringsbedrijven op Europees niveau. In De Bruin (1981) kan een globale maximale emissie naar oppervlaktewater worden afgeleid van 0,01 % van de geformuleerde hoeveelheid. Deze hoeveelheid is echter niet bekend.

##### **Saneringsmaatregelen**

CUWVO (1989) vermeldt dat het van belang is om in het internationale kader de emissiegrenswaarden, zoals in bepaalde EG-richtlijnen vastgelegd, voor de formuleringsbedrijven uniform op nul kg per kg verwerkte stof te stellen. Dit is echter nog niet voorzien.

### 3.5.3 Toepassing in Europa

#### Bronnen en emissies

In onderstaande tabel (3.7) staan de beschikbare Europese gebruiksgegevens. Gegevens over Zwitserland zijn niet voorhanden.

Dinoseb is in de Europese Gemeenschap alleen toegelaten in Griekenland (EG-informatie, 1993).

Tabel 3.7: De toelating van fenolherbiciden in relevante Europese landen (EG-informatie, 1993).

component	toegelaten in NI, B, D, F
dinoseb	geen
dinoterb	NI, F
DNOC	NI, B, F

NI = Nederland; B = België, D = Duitsland, F = Frankrijk;

In Duitsland is in 1987 de toepassing van dinoseb gestopt, terwijl in België in 1989 het gebruik voor loofdoding is gestopt en er een ontheffing voor pootgoedmateriaal is verleend tot 1991 (Janssen en Van Genderen, 1993). Over de gebruiksomvang van de toegelaten fenolherbiciden zijn geen Europese overzichten bekend.

#### Saneringsmaatregelen

Dinoseb en DNOC staan op de NAP-lijst annex 1D (zie ook paragraaf 7.2, internationaal milieubeleid). Opname op dergelijke stoffenlijsten kan tot gevolg hebben dat in internationale kaders aandacht wordt gegeven aan emissiereductie, hetgeen dan ook een positief effect kan hebben op de grensoverschrijdende emissies naar Nederland (via grote rivieren en mogelijke atmosferische depositie). In Noordzeeverband wordt een harmonisatie van reductiemaatregelen in de landbouw voorbereid.

#### Overige ontwikkelingen

Op 15 juli 1991 is de Europese Richtlijn 91/414/EEG aangenomen betreffende het op de markt brengen van gewasbeschermingsmiddelen. Deze richtlijn regelt het erkennen en toelaten van elders in Europa toegelaten middelen. Bovengenoemde ontwikkeling kan grote gevolgen hebben voor de effectiviteit van de huidige aanscherping van het nationale toelatingsbeleid op grond van milieuhygiënische randvoorwaarden. Enerzijds is het mogelijk dat in Nederland verboden middelen weer moeten worden toegelaten. Anderzijds is het niet ondenkbaar dat in Nederland toegelaten middelen moeten worden verboden.

### 3.6 Samenvatting en conclusies

In de onderstaande tabel (3.8) worden de belangrijkste gegevens uit dit hoofdstuk samengevat.

Tabel 3.8: Emissie-overzicht voor drie fenolherbiciden naar oppervlaktewater.

component	emissies (ton/jaar) als gevolg van						
	produktie		formulering		toepassing		aanvoer via Rijn en Maas
	1988	1995	1988	1995	1988	1991	gemiddeld over 1990 t/m 1992
dinoseb	n.v.t.	n.v.t.	< 0,001	0	24,6	0	2,4
dinoterb	n.v.t.	n.v.t.	-	-	0,4	1,1	0,9
DNOC	0,2	0,007*	0,002	0*	0,3	3,5	1,4
totaal	0,2	0,007*	0,002	0*	25	4,6	5

\* Emissies van productie én formulering samen.

Van de drie fenolherbiciden wordt alleen DNOC geproduceerd in Nederland met circa 400 ton/jaar. Formulering van DNOC vindt in 1993 slechts op twee lokaties plaats. De emissies naar oppervlaktewater ten gevolge van de DNOC-productie en formulering (ongeveer 7 kg per jaar in 1993) zijn sterk ondergeschikt aan de (diffuse) emissies ten gevolge van toepassing in de landbouw (4,6 ton in 1991). Deze emissies in de landbouw worden voornamelijk veroorzaakt door spuitrestanten.

In 1990 heeft de toelating van dinoseb geen verlenging meer gekregen. Waarschijnlijk treedt substitutie op door DNOC en deels door dinoterb. De omzet van DNOC is gestegen van 85 ton in 1985 tot 242 ton in 1991 en 154 ton in 1992. De omzet van dinoterb is eveneens gestegen, van 33 ton in 1985 tot 79 ton in 1991.

Van de fenolherbiciden DNOC en dinoterb vormen de emissies van dinoterb zowel voor nabij toepassingsgebieden als voor veraf gelegen watersystemen de grootste risico's. Dit is voornamelijk het gevolg van de zeer lage indicatieve MTR-waarde voor dinoterb (0,0034 µg/l) ten opzichte van de grenswaarde van DNOC (0,3 µg/l).

De aanvoer van de drie fenolherbiciden via de Rijn is qua jaarvrucht vergelijkbaar met de emissies door gebruik in de landbouw. Het gebruik in de Nederlandse landbouw leidt echter tot hogere concentraties in het aquatisch milieu. De gemeten concentraties dinoseb in de Rijn vertonen een dalende trend, maar overschrijden nog steeds grenswaarden. De concentraties DNOC in de Maas zijn in 1992 toegenomen ten opzichte van voorgaande jaren.

#### Voorziene ontwikkelingen

De emissies van DNOC naar oppervlaktewater door productie zullen ongeveer op het huidige, relatief zeer lage peil blijven.

De emissies naar oppervlaktewater ten gevolge van formulering kunnen conform de CUWVO-aanbevelingen volledig gesaneerd worden.

Van dinoterb en DNOC staan een aantal toepassingen in het kader van het Meerjarenplan Gewasbescherming op de lijst om gesaneerd te worden. Dit betreft toepassingen die een bepaald milieukriterium overschrijden, de zogenaamde milieukritische toepassingen. De emissies van een aantal van deze toepassingen van dinoterb naar oppervlaktewater zullen volgens plan moeten zijn gesaneerd vóór 1995. De emissies van milieukritische toepassingen naar oppervlaktewater van DNOC zullen voor het jaar 2000 moeten worden gereduceerd. In hoeverre deze doelstellingen gehaald worden, is nog niet duidelijk.

### **Aanbevelingen**

Gezien de forse gebruikstoename en emissies van de fenolherbiciden DNOC en dinoterb is noodzakelijk dat deze stoffen in de toekomst onder de aandacht van waterkwaliteitsbeheerders blijven. In verband hiermee is meer inzicht gewenst in de concrete gevolgen van de beleidsvoornemens in het Meerjarenplan Gewasbescherming.

De feitelijke aanvoer van fenolherbiciden naar het Nederlandse stroomgebied via atmosferische depositie is nog onbekend. Op grond van de stoffeigenschappen en metingen dient de grensoverschrijdende aanvoer van fenolherbiciden via atmosferische depositie nader vastgesteld te worden.

Er bestaat geen inzicht in de situatie (produktiekarakteristieken, emissies, gebruikshoeveelheden) in de stroomgebieden van de Rijn en Maas. Uit een indicatieve berekening blijkt dat de aanvoer van fenolherbiciden via deze rivieren vergelijkbaar is met de binnenlandse emissies in de landbouw. Meer buitenlandse gegevens over productie en gebruik van fenolherbiciden zijn daarom nodig om de aanvoer via de grote rivieren in internationaal kader te kunnen bestrijden.

### **3.7 Literatuur**

Berends, A.G.

Bestrijdingsmiddelen en oppervlaktewaterkwaliteit. Een inventarisatie van het gebruik van bestrijdingsmiddelen in de akkerbouw en tuinbouw. DBW/RIZA, Lelystad/IOB, Wageningen, 1988.

Boesten, J.

Berekeningen over de invloed van eigenschappen van bestrijdingsmiddelen op hun uitspoeling naar het grondwater. Gewasbescherming 20, p. 44-45, 1988.

Bruin, J. de

Study of the industrial branche of formulation of pesticides and measures which could be proposed to the council in the framework of Directive 76/464/EEC. Uitgevoerd door Jan de Bruin, International contacts Amsterdam, in opdracht van EG, Brussel, 1981.

Bult, B.A. en R.H.M. Heerink

Hergebruik afvalwater bestrijdingsmiddelenfabrikant Luxan. Nullozing als beste optie. Milieumarkt, 5, pp. 40-42, 1991.

CUWVO

Afvalwaterproblematiek van bestrijdingsmiddelenformulerende bedrijven. Herziene nota. Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren, 's-Gravenhage, 1989.

#### CUWVO

Emissieproblematiek agrarische bedrijven en bestrijdingsmiddelen. Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren, 's-Gravenhage, 1990.

#### EG-informatie

Lijst met toegelaten bestrijdingsmiddelen in de landen van de Europese Gemeenschap. 25 juli 1993.

#### Gewasbeschermingsgids

CAD/Informatie en Kennis Centrum Akker- en Tuinbouw, Plantenziektenkundige Dienst, Wageningen, 1989, 1991 en 1993.

#### Janssen, H.M.J. en J. van Genderen

Organische microverontreinigingen in de Rijn en de Maas in 1992: bestrijdingsmiddelen in mutageniteit. KIWA SWO 93.265, mei 1993.

#### Linden, A.M.A. van de en J.J.T.I. Boesten

Berekening van de mate van uitspoeling en accumulatie van bestrijdingsmiddelen als functie van hun sorptiecoëfficiënt en omzettingssnelheid in bouwvoormateriaal. RIVM-rapport, Bilthoven, 1989.

#### Meerjarenplan Gewasbescherming

Tweede Kamer, 1990-1991, 21 667, nrs. 3-4, 's-Gravenhage, 1991.

#### Niebeek

Rapport praktijkonderzoek Carbo flo Klazienaveen. RIZA werkdocument nr. 90/128X, Lelystad, 1990.

#### PD

Schatting van de belasting van oppervlaktewater ten gevolge van overwaaiing van bestrijdingsmiddelen ten behoeve van beoordeling van acute toxiciteit voor waterorganismen. Plantenziektenkundige Dienst, Wageningen in overleg met RIZA, Lelystad en RIVM, Bilthoven, 1991.

#### Puijker, L.M. en J. van Genderen

Organische microverontreinigingen in de Rijn en de Maas in 1988: bestrijdingsmiddelen en mutageniteit; KIWA SWO 89-245, april 1989.

#### Puijker, L.M. en J. van Genderen

Organische microverontreinigingen in de Rijn en de Maas in 1989: bestrijdingsmiddelen en mutageniteit; KIWA SWO 90.258, mei 1990.

#### Puijker, L.M. en J. van Genderen

Organische microverontreinigingen in de Rijn en de Maas in 1990: bestrijdingsmiddelen en mutageniteit KIWA SWO 91.285; juli 1991.

#### Puijker, L.M. en J. van Genderen

Organische microverontreinigingen in de Rijn en de Maas in 1991: bestrijdingsmiddelen en mutageniteit; KIWA SWO 92.283; juni 1992.

#### Rijkswaterstaat

Interne informatie Directie Zuid-Holland, 1993.

#### RIZA

Interne informatie (mond. med., vergunningen, vergunningaanvragen, diverse memo's, productiegegevens formuleringsbedrijven, gebruiksomvang).

#### SRI International

Emissionen von Pflanzenschutzmitteln in deren Produktionsbereichen. Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern Luftreinhaltung Forschungsbericht 81-10403551. SRI International Menlo Park, California, in opdracht van Umweltbundesamt, BRD, 1981.

#### TAUW

Eindconcept onderzoek behandeling en hergebruik van procesafvalwater Luxan. Uitgevoerd door TAUW, rapport nr. RAP/3269/PvdP/mev, Deventer, 1990.

#### VROM

Bestrijdingsmiddelen deel 1. Gids voor de huishouding. SDU, 's-Gravenhage, 1985a.

#### VROM

Bestrijdingsmiddelen deel 2. Gids voor industrie, nijverheid en gezondheid. SDU, 's-Gravenhage, 1985b.

#### Wagemaker, F.H. en H. de Heer

Inventarisatie van de routes en de omvang van de emissies van bestrijdingsmiddelen vanuit landbouw naar het milieu. RIZA nota nr. 90.093, 1990.

Wagemaker, F.H.

Short explication of the method used to assess the inputs of pesticides used in agriculture into surface waters. The 17<sup>th</sup> meeting of the technical working group, 19-23 March, Edinburgh, 1990a.

Wagemaker, F.H.

Lozingen van spuitrestanten en spoelwater. RIZA werkdocument nr. 90.120X, 1990b.

Wagemaker, F.H., S. Schaap en J.G. Voorluijs

Spuitrestanten en spoelwater in de land- en tuinbouw H<sub>2</sub>O, 8, p. 218-221, 1990.

Werkgroep Akkerbouw

Achtergronddocument Meerjarenplan Gewasbescherming. Ministerie van Landbouw, 's-Gravenhage, 1990.

Werkgroep Beperking Emissie

Achtergronddocument Meerjarenplan Gewasbescherming. Ministerie van Landbouw, 's-Gravenhage, 1990.

Werkgroep Carbo Flo

Oriënterend onderzoek naar de effectiviteit van een compacte fysisch-chemische zuiveringsunit voor afvalwater verontreinigd met bestrijdingsmiddelen. Werkgroep Carbo Flo, p/a RIZA, Lelystad, 1989.

Worthing, C.R.

The pesticide manual. The British Crop Protection Council, 7th edition, 1983.

## 4 Gedrag in aquatisch milieu

### 4.1 Inleiding

Het gedrag van organische microverontreinigingen in het aquatisch milieu wordt bepaald door de eigenschappen van een stof (oplosbaarheid, sorptie, vervluchtiging) en door de karakteristieken van het beschouwde watersysteem (verblijftijd van het water, sedimentatiegebied etcetera). De stoffeigenschappen bepalen ook in welke mate een verbinding zal ophopen in organismen.

### 4.2 Oplosbaarheid en vervluchtiging

De oplosbaarheid van een verbinding in water is een goede indicatie voor de mate waarin zij met water getransporteerd zal worden. Slecht oplosbare verbindingen hebben over het algemeen een hoge affiniteit voor deeltjes in een watersysteem en zullen ook gemakkelijker kunnen accumuleren in organismen. Oplosbaarheid en dampdruk bepalen samen of een verbinding snel zal kunnen vervluchtigen uit water. De mate van vervluchtiging wordt met één parameter, de konstante van Henry, aangeduid.

Oplosbaarheidsgegevens zijn geëvalueerd door Bol et al. (1991). Op basis van beschikbare literatuurgegevens zijn de meest betrouwbare waarden voor de oplosbaarheid geselecteerd. Hierbij is voornamelijk rekening gehouden met een goede beschrijving van de gebruikte meetmethode en de omstandigheden waaronder gemeten is. Wanneer meerdere betrouwbare gegevens voor de oplosbaarheid beschikbaar waren, wordt een gemiddelde waarde gepresenteerd. De geselecteerde oplosbaarheidsgegevens zijn weergegeven in tabel 4.1.

Dinoseb en dinoterb zijn matig oplosbaar in water. De oplosbaarheden zijn respectievelijk 63 en 7 mg/l. DNOC is duidelijk beter oplosbaar (170 mg/l). De zouten van de fenolherbiciden zijn goed oplosbaar in water. De oplosbaarheidsgegevens in de milieufiches (Luttik en Linders, 1988a, 1988b) zijn voor dinoseb en DNOC overeenkomstig de gepresenteerde gegevens van Bol et al. (1991). Voor dinoterb wordt een beduidend lagere oplosbaarheid (0,45 mg/l) in de milieufiche gegeven (Luttik en Linders, 1990).

De waarde voor de konstante van Henry voor dinoseb is volgens Bol et al. (1991) hoog:  $51,11 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ; vervluchtiging uit water lijkt een belangrijk proces te zijn. Indien op basis van de oplosbaarheid en

dampspanning zélf een waarde voor H wordt berekend, blijkt deze beduidend lager te liggen ( $4 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Deze waarde is opgenomen in tabel 4.1. Zij duidt op een geringe vluchtigheid van dinoseb. Voor dinoterb is geen waarde voor de konstante van Henry aangetroffen en is slechts de zelf berekende waarde in de tabel opgenomen. Zowel voor dinoterb als DNOC zal vervluchtiging een minder belangrijke rol spelen.

Tabel 4.1: Oplosbaarheid (S), dampspanning ( $P_{vp}$ ) en Henry-konstante (H) van fenolherbiciden bij 20°C, tenzij anders vermeld (n=aantal waarnemingen), (Bol et al., 1991).

component	S <sup>1</sup> (g.m <sup>-3</sup> )	P <sub>vp</sub> <sup>2</sup> (Pa)	H <sup>3</sup> (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
dinoseb	63 (n=4)	$1 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-2}$
dinoterb	7	$8,5 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-4}$
DNOC	170 (n=6)	$14 \times 10^{-3}$	$11 \times 10^{-3}$

1 Het is onbekend bij welke pH de oplosbaarheid van dinoseb gemeten is;

2 P dinoseb is bij 24°C gemeten, (milieufiche);

3 H is berekend uit dampdruk (in Pa) en oplosbaarheid (in mol/m<sup>3</sup>) via:  $H = P_{vp}/S$ .

### 4.3 Sorptie en speciatie

#### Sorptie

De mate waarin sorptie plaatsvindt, is sterk afhankelijk van de hoeveelheid organische stof die in waterbodem of zwevend stof aanwezig is. Daarom wordt sorptie meestal uitgedrukt per hoeveelheid aanwezige organische stof ( $K_{om}$ ) of per hoeveelheid organisch koolstof ( $K_{oc}$ ). Beide waarden worden in de literatuur gevonden. Niet voor alle verbindingen zijn metingen voor  $K_{oc}$  of  $K_{om}$  beschikbaar, en moet worden volstaan met berekende waarden (tabel 4.2).

Uit de in tabel 4.2 gepresenteerde meetgegevens blijkt dat de fenolherbiciden niet sterk aan organisch materiaal adsorberen.

Tabel 4.2: Octanol-water-partitiecoëfficiënt  $K_{ow}$  en sorptiecoëfficiënt  $K_{oc}$  en  $K_{om}$  van fenolherbiciden (Bol et al. (1991)).

component	log $K_{ow}$	log $K_{oc}$ (log l/kg oc)	log $K_{om}$ <sup>1</sup> (log l/kg om)
dinoseb	3,69	2,09	1,78
dinoterb	3,74	2,10 <sup>2</sup>	1,86
DNOC	2,41	1,82 <sup>2</sup>	1,58

1 Bron: milieufiches;

2 Gebaseerd op gerapporteerde  $K_{om}$ -waarden die zijn omgerekend naar  $K_{oc}$  met:

$$K_{oc} = 1.742 \times K_{om}$$

In Haderlein en Schwarzenbach (1993) wordt geconcludeerd dat gesubstitueerde nitrobenzenen en nitrofenolen (waaronder dinoseb, dinoterb en DNOC) kunnen adsorberen aan kleimineralen. In een experiment met het kleimineraal kaolinite vonden de auteurs dat genoemde stoffen specifiek en reversibel aan het negatief geladen siloxaanoppervlak van



het kleimineraal kunnen adsorberen. De mate van adsorptie is afhankelijk van de structuur van het adsorbens en het type kation dat zich in het siloxaanoppervlak bevindt. De auteurs menen dat elektron-donor-acceptor(EDA)-complexen tussen oxiden van het siloxaanoppervlak en van de nitrofenolen verantwoordelijk zijn voor de sorptie. Uit modelberekeningen blijkt dat dergelijke complexen van invloed kunnen zijn op het transport en effect van genoemde stoffen in de bodem en/of aquatisch milieu (Haderlein en Schwarzenbach, 1993). Deze EDA-complexen treden niet op bij fenolaten. Bij milieurelevante pH's zijn de fenolherbiciden volledig gedissocieerd (zie hieronder). Deze sorptie is dus voor de fenolherbiciden verwaarloosbaar.

### Speciatie

Verbindingen met een OH-groep zoals de fenolherbiciden kunnen in het aquatisch milieu dissociëren (figuur 4.1).



Figuur 4.1: Dissociatie van de OH-groep in het fenolherbicide molecuul (R).

De ligging van het evenwicht in figuur 4.1 wordt weergegeven met de zuurdissociatieconstante ( $pK_a$ ) van de betreffende verbinding. Deze bedragen voor dinoseb, dinoterb en DNOC respectievelijk 4,6 (Bol et al., 1991), 4,62 en 4,31 (Haderlein en Schwarzenbach, 1993). Bij pH-waarden die relevant zijn voor het oppervlaktewater (pH=7-8), zullen door de lage  $pK_a$ -waarden deze stoffen vrijwel volledig gedissocieerd zijn (>99%). Volledigheidshalve zij vermeld dat de algemene structuur die de fenolherbiciden gemeen hebben, dinitrofenol, een  $pK_a$ -waarde van 4,1 heeft. Kortom, fenolherbiciden zullen voornamelijk in anionische vorm in het oppervlaktewater voorkomen.

De hoge mate van dissociatie heeft consequenties voor de oplosbaarheid en sorptie. De gerapporteerde oplosbaarheden (tabel 4.1) hebben door het ontbreken van de pH waarbij ze gemeten zijn slechts een geringe bruikbaarheid.

In principe wordt ervan uitgegaan dat alleen ongedissocieerde molekulen deelnemen aan het sorptieproces. Daarentegen kunnen gedissocieerde molekulen wel irreversibele reacties aangaan met de vaste matrix (bijvoorbeeld een covalente binding). Door het ontbreken van aanvullende informatie over pH en mate van reversibiliteit van de gerapporteerde sorptie, is de bruikbaarheid van de sorptiegegevens (tabel 4.2) ook beperkt.

#### 4.4 Omzetting in zoet en zout aquatisch milieu

Mogelijke omzettingroutes in het aquatisch milieu zijn hydrolyse, fotochemische omzetting en biodegradatie. Waarden voor omzettingssnelheden in het aquatisch milieu zijn nauwelijks voorhanden en de variatie in de voor één stof gevonden waarden kan aanzienlijk zijn. Enige informatie is beschikbaar voor zoetwater systemen, voor zoutwater systemen ontbreekt informatie.

Eén van de oorzaken van de grote variatie in gegevens over omzettingssnelheden is het probleem om in een "natuurlijke" situatie onderscheid te maken tussen verschillende vormen van omzetting (fotolyse, hydrolyse, biodegradatie), en om omzetting te scheiden van verdwijning van stoffen door bijvoorbeeld verdamping, opname en sorptie. Ook factoren zoals temperatuur, licht, pH en de aanwezigheid van verschillende bacteriepopulaties zijn van belang bij de genoemde processen.

In tabel 4.3 wordt een overzicht gegeven van beschikbare informatie over transformatiesnelheden. De in de tabel gegeven halfwaardetijd ( $DT_{50}$ ) is de tijd waarbinnen de helft van de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid stof door omzetting in andere verbindingen is verdwenen.

Tabel 4.3: Halfwaardetijden ( $DT_{50}$ ) van fenolherbiciden (milieufiches).

component	type omzetting	$DT_{50}$ in zoet water (dag)	$DT_{50}$ in zoet water/slib (dag)
dinoseb	combinatie	-	-
	hydrolyse	>500	-
	fotolyse	12-18	-
	biodegradatie	-	-
dinoterb	combinatie	-	73-100
	hydrolyse	-	-
	fotolyse	-	-
	biodegradatie	-	-
DNOC	combinatie	-	-
	hydrolyse	-	-
	fotolyse	-	-
	biodegradatie	-	21-42

Fotolyse en biodegradatie lijken de belangrijkste processen te zijn. De omzetting van fenolherbiciden verloopt relatief langzaam. De gevonden halfwaardetijden bedragen tenminste enkele tientallen dagen.

#### Omzettingsprodukten

Er is geen informatie beschikbaar over de produkten die ontstaan bij de omzetting in het aquatisch milieu. De omzetting van DNOC in grond is wel beschreven met de vorming van produkten (Luttik en Linders, 1988b). In grond lijkt biodegradatie een belangrijke bijdrage aan de afbraak te leveren. Onder aerobe omstandigheden zijn hier  $DT_{50}$ -waarden van 4 tot 16 dagen bij  $\pm 20^\circ\text{C}$  vastgesteld. De  $\text{NO}_2$ -groep wordt ofwel direkt omgezet in een OH-groep (via 3-methyl-5-nitro-catechol naar 2,3,5-trihydroxytolueen), ofwel de  $\text{NO}_2$ -groep wordt eerst in een  $\text{NH}_2$ -groep (bijvoorbeeld 3-amino-5-nitro-cresol) en dan in een OH-groep omgezet. Vervolgens kan ringsplitsing en mineralisatie van het

2,3,5-trihydroxytolueen optreden. Overigens kan in grond een belangrijk deel van de uitgangsstof als grondgebonden residu resterend (tot 37%). Over de afbraak van DNOC onder anaerobe of zuurstof-arme condities zijn geen gegevens beschikbaar.

In het aerobe water kan mogelijk eenzelfde metabolisering optreden als in aerobe grond. Snelheden kunnen in water enigszins lager zijn. Op basis van de gelijkenis in structuur van de drie fenolherbiciden zullen dinoseb en dinoterb vermoedelijk vergelijkbare reacties ondergaan. In ondiepe wateren kan zonlicht geïnduceerde omzetting tot niet-bekende producten plaatsvinden naast biodegradatie.

#### 4.5 Bioconcentratie

Bioconcentratie is het proces waarbij microverontreinigingen worden opgenomen door organismen. Als de stof door organismen niet gemetaboliseerd kan worden, zal dit aanleiding kunnen geven tot hoge gehalten in het organisme ten opzichte van het omringende milieu. Bioconcentratie wordt beschouwd als een evenwichtverdelingsproces tussen water en organismen, vergelijkbaar met bijvoorbeeld sorptie en octanol-water-verdeling.

Bioconcentratie van verbindingen in aquatische organismen kan plaatsvinden door de opname van stoffen rechtstreeks uit water (bioaccumulatie), of vanuit voedsel (biomagnificatie). Bioaccumulatie kan op verschillende manieren gemeten worden. Organismen kunnen worden blootgesteld aan water met verontreinigingen waarbij gewacht wordt tot evenwicht is bereikt (de gehalten in organismen stijgen niet meer). Uit de verhouding tussen het gehalte in organismen en in water kan de bioconcentratiefactor berekend worden:  $BCF = C_{\text{organisme}}/C_{\text{water}}$ . De BCF kan zowel op vetbasis als op natgewicht basis worden uitgedrukt.

Een tweede methode maakt gebruik van de kinetiek van het proces. Eerst wordt een organisme blootgesteld aan water met de betreffende verbinding en wordt de opnamesnelheid ( $k_1$ ) gemeten. Vervolgens worden de organismen overgeplaatst naar schoon water en wordt de eliminatiesnelheid ( $k_2$ ) gemeten. De BCF wordt dan berekend uit:  $BCF = k_1/k_2$ .

Problemen of onnauwkeurigheden bij gerapporteerde BCF-waarden zijn vaak terug te voeren op het niet bereiken van evenwicht. Verschillen kunnen ook ontstaan wanneer onduidelijk is of de BCF gebaseerd is op vetgewicht of op natgewicht. Alleen voor dinoseb zijn experimenteel bepaalde waarden voorhanden (tabel 4.4).

Dinoseb is weinig bioaccumulerend. Op basis van de gelijkenis in structuur wordt voor de overige twee fenolherbiciden hetzelfde verwacht.

Er zijn ook enkele berekende waarden in tabel 4.4 opgenomen. Hiertoe is gebruik gemaakt van de correlatie tussen de octanol/water-partitiecoëfficiënt en de BCF. Bij deze correlatie wordt geen rekening gehouden met het feit dat verbindingen in organismen gemetaboliseerd kunnen worden, waardoor een overschatting van de accumulatie verkregen

wordt. Over het algemeen geldt dat geschatte waarden minder betrouwbaar zijn dan gemeten waarden.

Tabel 4.4: Bioconcentratiefactor (BCF) van fenolherbiciden.

component	BCF-experimenteel <sup>1</sup>	BCF-berekend <sup>2</sup>
dinoseb	1,4 - 6	327
dinoterb	-	-
DNOC	-	30,8

1 Bron: Aquire;

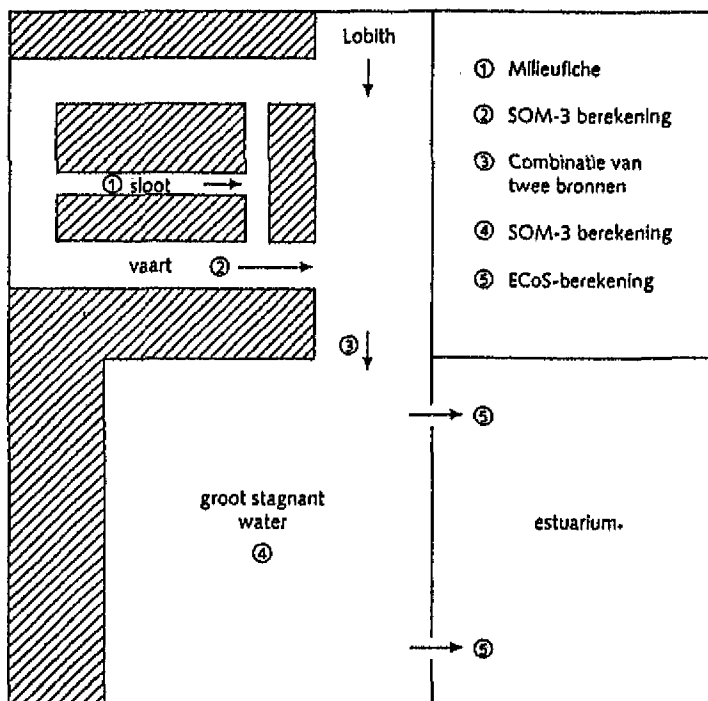
2 Milieufiches.

Ofschoon maar weinig gegevens beschikbaar zijn, lijken fenolherbiciden slechts in geringe mate te accumuleren in organismen.

#### 4.6 Verspreiding in watersystemen

De verspreiding van fenolherbiciden in watersystemen kan worden benaderd met verspreidingsmodellen. In deze modellen wordt rekening gehouden met de stoffeigenschaften en met de kenmerken van het systeem waarin de verbindingen terecht komen.

Vier situaties worden beschreven: de verwachte gehalten in een direkt naast een agrarisch perceel gelegen kavelsloot, een vaart (polderwater), een meer (groot stagnant water) en een estuarium (dynamisch overgangsgebied naar zee). De samenhang tussen de verschillende berekeningen en watersystemen is schematisch weergegeven in figuur 4.2.



Figuur 4.2: Schematische voorstelling van de mogelijke samenhang tussen de systemen sloot, vaart en meer (gebruikt in berekeningen met SOM-3) en estuarium (gebruikt in berekeningen met ECoS).

### SOM-3

Het model SOM-3 (een steady-state verspreidingsmodel voor microverontreinigingen) simuleert de verdeling van een stof over de verschillende compartimenten in het aquatisch milieu (water, zwevend stof, sediment en poriewater), bij een continue belasting van een watersysteem (Delft Hydraulics, 1990; Ten Hulscher et al., 1991). De processen die daarbij een rol spelen zijn adsorptie aan zwevend slib en sediment, uitwisseling van zwevend slib met de bodem (sedimentatie en resuspensie), transport met water door het systeem, vervluchtiging en afbraak (microbiologisch, chemisch en fotochemisch: gevat in één eerste-orde afbraakterm).

Het model wordt toegepast voor dinoterb en DNOC. Voor dinoseb wordt geen berekening uitgevoerd omdat het middel sinds 1990 verboden is. De invoergegevens die de stoffeigenschappen van dinoterb en DNOC betreffen, staan in tabel 4.5.

In de literatuur zijn geen afbraaksnelheden gevonden voor dinoterb en DNOC in water (tabel 4.3). Gezien de grote overeenkomst in structuur (zie tabel 2.1, hoofdstuk 2), worden voor dinoterb en DNOC dezelfde fotolysesnelheden aangenomen als voor dinoseb. Deze snelheden gelden voor een situatie waarbij het zonlicht in de hele waterige oplossing kan doordringen. In de waterkolom van een meer met een diepte tot 5 m kan zonlicht maximaal tot 1 m doordringen. Daarom wordt aangenomen dat de overall omzetting 5 maal zo langzaam verloopt.

Omdat bruikbare gegevens over afbraaksnelheden in sediment ontbreken, is deze snelheid op 0 gesteld.

Tabel 4.5: Invoergegevens voor modelberekeningen: stoffeigenschappen van dinoterb en DNOC.

stoffeigenschap	waarde	herkomst	zie par.:
<b>dinoterb</b>			
log $K_{oc}$ (log (l.kg <sup>-1</sup> org. koolstof))	2,10	tabel 4.2	4.3
omzettingssnelheid in water (dag <sup>-1</sup> )	0,0115	aanname	4.6
omzettingssnelheid in sediment (dag <sup>-1</sup> )	0	aanname	4.6
Henry konstante (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	3,2x10 <sup>-4</sup>	tabel 4.1	4.2
<b>DNOC</b>			
log $K_{oc}$ (log (l.kg <sup>-1</sup> org. koolstof))	1,82	tabel 4.2	4.3
omzettingssnelheid in water (dag <sup>-1</sup> )	0,0115	aanname	4.6
omzettingssnelheid in sediment (dag <sup>-1</sup> )	0	aanname	4.6
Henry konstante (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	11x10 <sup>-3</sup>	tabel 4.1	4.2

De belangrijkste karakteristieken van de gemodelleerde watersystemen staan hieronder beschreven.

#### De kavelsloot

Schattingen van gehalten in een kavelsloot direkt na toepassing van de stof op een perceel zijn geheel ontleend aan de milieufiches (Luttik en Linders, 1990; Luttik en Linders, 1988b).

De sloot is een standaard-sloot met een:

- breedte van 1 m;
- diepte van 0,25 m;

- zwevend stofgehalte van 5-15 mg/l.

### **De vaart**

Met SOM-3 wordt de verspreiding van een stof in een regionaal watersysteem berekend, dat gevoed wordt vanuit meerdere sloten binnen een (wat teelt betreft) homogeen verondersteld landbouwgebied.

Aangenomen wordt, dat de vaart uitsluitend wordt gevoed met water uit de onder punt 1 beschreven kavelsloten.

De vaart is een polderwater met een:

- breedte van 15 m;
- diepte van 1,25 m;
- lengte van 5 km;
- zwevend stofgehalte van 15 mg/l;
- debiet van 0,05 m<sup>3</sup>/s;
- verblijftijd van ca. 14 dagen.

### **Het meer**

SOM-3 berekent ook de te verwachten gehalten in een nationaal stagnant watersysteem. Er wordt van uitgegaan dat dit watersysteem voor 60% wordt gevoed met rivierwater van buiten het landbouwgebied (Rijnwater) en voor 40% met water afkomstig uit regionale watersystemen gelijk aan de vaart die hierboven is beschreven. Ook wordt rekening gehouden met de aanvoer via atmosferische depositie, indien daar gegevens over bekend zijn (zie hoofdstuk 5).

Het meer is vergelijkbaar met het IJsselmeer en heeft een:

- oppervlakte van ca. 1200 km<sup>2</sup>;
- diepte van gemiddeld 4,3 m;
- zwevend stofgehalte van 15 mg/l;
- debiet van 420 m<sup>3</sup>/s;
- verblijftijd van 120 dagen.

### **Aannamen SOM-3**

In de SOM-3-berekeningen wordt aangenomen dat de vaart uitsluitend wordt gevoed met water uit de onder punt 1 beschreven kavelsloten. In eerste instantie wordt uitgegaan van aanvoer van water met een konstante kwaliteit, die geheel bepaald wordt door het gehalte in de afwaterende sloten direkt na toepassing van de stof. Deze aanname staat los van de discussie over de effecten van herhaalde toepassing en is zuiver uit rekentechnische overwegingen gedaan: het model SOM-3 vraagt een konstante belasting als uitgangspunt voor de berekening. In de praktijk kunnen in regionale watersystemen zowel lagere gehalten (door eenmalige toepassing) als hogere gehalten (door overlappende concentratiepieken bij naburig gelegen percelen) voorkomen. In de SOM-3-berekening wordt geen rekening gehouden met belasting van het watersysteem door afspoeling en uitspoeling of kwel (waardoor verdunning zou kunnen optreden).

Voor de aanvoer naar het meer wordt aangenomen dat de kwaliteit van het water in de vaart konstant is; geen rekening wordt gehouden met piekconcentraties.

## ECoS

Het model ECoS (Estuarine Contaminant Simulator) simuleert de verspreiding van een stof in ruimte en tijd over een estuarium en berekent de hoeveelheid stof die de zee bereikt (Harris et al., 1983; Plymsolve, 1991). Het model verdeelt een estuarium in een aantal ruimtelijke boxen en bevat een fysisch-chemisch getijdegemiddeld model waarmee het transport en de dispersie van stoffen, afhankelijk van de rivierstroming, sedimentatie, getijdebeweging en een aantal fysisch-chemische stoffeigenschappen, worden beschreven (Harris et al., 1983; Varney, 1992).

Water, zwevend stof en mobiel sediment worden beschouwd als drie aparte advectie/dispersie-systemen.

De hydrodynamische gegevens die de basis vormen van dit estuariene model, zijn ontleend aan Helder en Ruardij (1982), De Jonge (1988), De Jonge en Essink (1992) en Van Dam en Schönfeld (1967). Calibratie van het model vindt momenteel plaats aan meetreeksen van saliniteit en zwevende-stofgehalten op verschillende lokaties in het estuarium. Gezien het schaarse aantal beschikbare metingen van contaminanten zal voor de validatie van het model een apart meetprogramma naar enkele gids-stoffen moeten worden uitgevoerd.

### **Het estuarium**

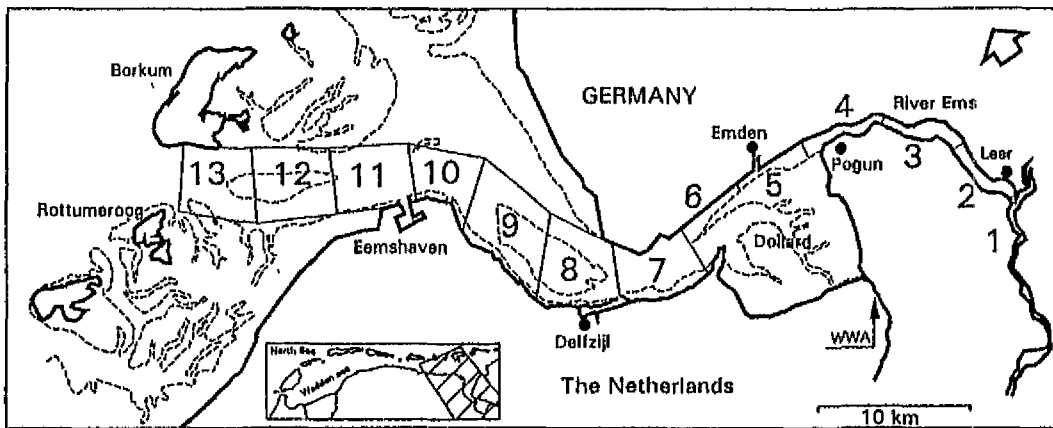
De estuaria rond de Noordzee worden gekarakteriseerd door een uiterst gecompliceerde fysische dynamiek en sterk verschillende chemische gradiënten. Het gemodelleerde estuarium, de Eemsmonding, grenst aan een gebied waar de fenolherbiciden dinoterb en DNOC gebruikt kunnen worden (zie bijlage 2). Via allerlei slootjes, kanalen, spuien en mogelijk de atmosfeer kunnen deze stoffen via het estuarium de zee bereiken. De Dollard, een rivierboezem waarin bijzonder veel slib bezinkt (De Jonge en Essink, 1992) met een relatief gering netto watertransport naar de Eemsmonding, is bij deze modellering buiten beschouwing gelaten.

Voor deze stofstudie wordt het transport van dinoterb en DNOC door een estuarium bij benadering geschat, zonder een grote precisie na te streven.

### **Randvoorwaarden en aannamen ECoS-model**

De gegevens over de gehalten van dinoterb en DNOC in het Eemswater zijn ontleend aan de modelresultaten van SOM-3.

De Eemsmonding is geschematiseerd tot 13 compartimenten met een lengte van 5 km (totale lengte 65 km; zie figuur 4.3). Het totale oppervlak van de compartimenten bedraagt ongeveer 38 km<sup>2</sup>. De dimensies van de modelcompartimenten zijn weergegeven in bijlage 5. De belangrijkste morfologische en hydrografische parameters worden ook gegeven in bijlage 5.



Figuur 4.3: De modelcompartmenten in de Eemsmoeding.

De belangrijkste aanvoer van zoet water vindt plaats via de rivier de Eems met een stroomgebied van 12.650 km<sup>2</sup> en een waterafvoer die varieert tussen 390 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> en 25 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (De Jonge, 1988). De Westerswoldse Aa, een onderdeel van het noordelijke Groningse kanalsysteem, voert ± 10% van de afvoer van de Eems aan. De hoeveelheid neerslag in het estuarium varieert van 725 mm (Waddeneilanden) tot 740 mm per jaar. De belasting van het estuarium wordt op dezelfde wijze geschat als de belasting van een groot stagnant water (meer) dat met SOM-3 wordt gemodelleerd. Er wordt van uitgegaan dat dit watersysteem voor 90% wordt gevoed met rivierwater (Eemswater) van buiten het landbouwgebied met dezelfde kwaliteit van het grote stagnante water en voor 10% met water afkomstig uit regionale watersystemen gelijk aan de vaart die is beschreven onder SOM-3.

De berekeningen vinden plaats aan de hand van twee situaties. In de *wintersituatie* wordt de aanvoer van fenolherbiciden voornamelijk bepaald door uitspoeling vanuit de bodem, hetgeen zal resulteren in relatief lage gehalten. De concentraties van dinoterb en DNOC in het water dat door de rivier de Eems wordt aangevoerd, zijn voor deze situatie gesteld op respectievelijk 1,8 µg/l voor dinoterb en 1,4 µg/l voor DNOC. In de periode dat de fenolherbiciden worden toegepast, gemodelleerd als een *zomersituatie*, vindt een korte en relatief hoge belasting van het estuarium plaats. Het Eemswater heeft nu een concentratie dinoterb van 11,2 µg/l en DNOC van 9,2 µg/l.

De grootste fysische, chemische en biologische variaties treden op in ruimte en tijd langs de lengte-as van het estuarium. De variatie over de verticale as van de waterkolom en over de breedte wordt verondersteld gering te zijn. Daarom kan worden volstaan met een 1-dimensionale modellering waarbij verder wordt aangenomen dat de modelcompartmenten homogeen zijn gemengd. De aanvoer van stoffen vindt plaats in het zwaartepunt van de box en stratificatie wordt verwaarloosd. De parameters waarmee de stromingen en dispersie in ECoS worden gemodelleerd, worden zodanig gekozen dat de berekende saliniteit, troebelheid en bed-sediment profiel overeenkomen met waargenomen waarden. Het berekende troebelheidsmaximum ligt, afhankelijk van



rivierafvoer en getij tussen de 14 en 17 km vanaf de instroom, wat goed overeen komt met de beschikbare meetgegevens (Van Leussen, 1991). Dit geldt eveneens voor het met ECoS berekende saliniteitsprofiel (Robaczewska et al., 1992).

## Resultaten

De SOM-3 berekeningen van de gehalten dinoterb en DNOC in de verschillende compartimenten van de drie systemen zijn weergegeven in tabellen 4.6a en 4.6b. De resultaten betreffen zowel absolute gehalten als de massabalans per systeem (uitgedrukt als % van de invoer in elk systeem). De absolute gehalten moeten met voorzichtigheid worden beschouwd, gezien de onzekerheden in de invoerparameters en de uitkomsten van de concentraties in het meer, die een faktor 10 tot 30 hoger liggen dan de werkelijk gemeten concentraties in de Rijn en het IJsselmeer. Vooral onderlinge verschillen binnen één systeem zijn belangrijk. Via de massabalans zijn vergelijkbare systemen met een andere belasting wél met elkaar te vergelijken, omdat de verdeling over de verschillende stromen konstant is. Meer details over de resultaten zijn te vinden in bijlage 5.

De resultaten van de ECoS-berekeningen staan in tabellen 4.6c en 4.6d.

Tabel 4.6a: Berekende gehalten dinoterb in water, zwevend stof en sediment in sloot, vaart en meer en de procentuele massabalans.

berekening	sloot	vaart	meer
<b>gehalten</b>			
totaalgehalte in water ( $\mu\text{g/l}$ )	14	11	1,8
opgelost gehalte in water ( $\mu\text{g/l}$ )		11	1,8
gehalte in zwevend stof ( $\mu\text{g/kg ds}$ ) <sup>1</sup>		141	22
gehalte in sediment ( $\mu\text{g/kg ds}$ ) <sup>2</sup>		71	11
<b>massabalansen</b>			
instroom (%)	100	100	100
uitstroom (%)	100	80	39
vervluchtiging (%)		0,13	0,12
omzetting (%)		20	61
netto-sedimentatie (%)		0,02	0,17

1 Standaard zwevend stof met 10% organisch koolstof;

2 Standaard waterbodem met 5% organisch koolstof.

Tabel 4.6b: Berekende gehalten DNOC in water, zwevend stof en sediment in sloot, vaart en meer en de procentuele massabalans.

berekening	sloot	vaart	meer
<b>gehalten</b>			
totaalgehalte in water ( $\mu\text{g/l}$ )	12	9,2	1,4
opgelost gehalte in water ( $\mu\text{g/l}$ )		9,2	1,4
gehalte in zwevend stof ( $\mu\text{g/kg ds}$ ) <sup>1</sup>		61	9,2
gehalte in sediment ( $\mu\text{g/kg ds}$ ) <sup>2</sup>		30	4,6
<b>massabalansen</b>			
instroom (%)	100	100	100
uitstroom (%)	100	77	38
vervluchting (%)		4,3	3,9
omzetting (%)		19	59
netto-sedimentatie (%)		0,01	0,09

1 Standaard zwevend stof met 10% organisch koolstof;

2 Standaard waterbodem met 5% organisch koolstof.

Uit de tabellen 4.6a en 4.6b blijkt dat de gehalten in de vaart niet veel lager zijn dan in de sloot. Het grootste deel van de fenolherbiciden zal getransporteerd worden van de sloot via de vaart naar het meer. In het meer zijn de gehalten ongeveer een faktor 10 lager dan in de vaart.

Er is een matige omzetting van fenolherbiciden. Na verblijf in de vaart en het meer is nog ongeveer 30 % van de uitgangshoeveelheid aanwezig. Omzetting kan plaatsvinden tot produkten die schadelijke effecten op het aquatisch milieu kunnen hebben. Dit is echter niet in het SOM-3-model meegenomen.

Tabel 4.6c: Berekende gehalten dinoterb in water, zwevend stof en sediment in het estuarium in een gemiddelde winter- en zomersituatie en de procentuele massabalans.

berekening	estuarium winter	estuarium zomer
aanvoer via Eems (g/s)	0,42	0,63
aanvoer via Westerwoldsche Aa (g/s)	0,04	0,06
<b>gehalten</b>		
<b>compartiment 1</b>		
opgelost gehalte in water ( $\mu\text{g/l}$ )	1,5	3,2
gehalte in zw.stof ( $\mu\text{g/kg ds}$ ) <sup>1</sup>	19,3	39,9
gehalte in sediment ( $\mu\text{g/kg ds}$ ) <sup>2</sup>	5,5	16,1
<b>gehalten</b>		
<b>compartiment 12</b>		
opgelost gehalte in water ( $\mu\text{g/l}$ )	0,11	0,12
gehalte in zw.stof ( $\mu\text{g/kg ds}$ ) <sup>1</sup>	1,4	1,6
gehalte in sediment ( $\mu\text{g/kg ds}$ ) <sup>2</sup>	0,005	0,004
<b>massabalansen</b>		
instroom (%)	100	100
uitstroom (%)	44,4	10,4
vervluchting (%)	0,7	1,0
omzetting (%)	22,0	18,1

1 Standaard zwevend stof met 10% organisch koolstof;

2 Standaard waterbodem met 5% organisch koolstof.

Tabel 4.6d: Berekende gehalten DNOC in water, zwevend stof en sediment in het estuarium in een gemiddelde winter- en zomersituatie en de procentuele massabalans.

berekening	estuarium winter	estuarium zomer
aanvoer via Eems (g/s)	0,33	0,52
aanvoer via Westerwoldsche Aa (g/s)	0,03	0,05
<b>gehalten</b>		
<b>compartiment 1</b>		
opgelost gehalte in water ( $\mu\text{g/l}$ )	1,2	7,5
gehalte in zw.stof ( $\mu\text{g/kg ds}$ ) <sup>1</sup>	8,0	49,9
gehalte in sediment ( $\mu\text{g/kg ds}$ ) <sup>2</sup>	2,3	23,5
<b>gehalten</b>		
<b>compartiment 12</b>		
opgelost gehalte in water ( $\mu\text{g/l}$ )	0,09	0,23
gehalte in zw.stof ( $\mu\text{g/kg ds}$ ) <sup>1</sup>	0,6	0,9
gehalte in sediment ( $\mu\text{g/kg ds}$ ) <sup>2</sup>	0,002	0,0004
<b>massabalansen</b>		
instroom (%)	100	100
uitstroom (%)	44,2	9,9
vervluchting (%)	2,2	3,2
omzetting (%)	21,9	17,3

1 Standaard zwevend stof met 10% organisch koolstof;

2 Standaard waterbodem met 5% organisch koolstof.

Sedimentatie speelt voor de onderzochte fenolherbiciden geen rol van betekenis. De vermelde gehalten in sediment en zwevende stof zijn bovengrenzen, omdat SOM-3 geen rekening houdt met dissociatie. DNOC en dinoterb zijn vrijwel volledig gedissocieerd. De netto-sedimentatiepercentages zijn zeer laag.

Uit de ECoS-berekeningen (tabellen 4.6c en d) blijkt dat de gehalten dinoterb en DNOC in het estuarium zowel 's winters als 's zomers snel afnemen richting zee. Dit wordt voornamelijk veroorzaakt door verdunning. Uit de massabalans blijkt dat gedurende de winterperiode een belangrijk deel van de aangevoerde fenolherbiciden via het estuarium naar zee wordt getransporteerd, namelijk ongeveer 44 %.

Vanwege de geringe rivierafvoer in de zomer, is de uitstroom naar zee in de zomer kleiner ( $\pm 10\%$ ) dan 's winters. Een aanzienlijk deel van de herbiciden zal 's zomers slechts langzaam het estuarium verlaten. Omzetting van fenolherbiciden is het grootste verdwijnp proces in het estuarium. DNOC verlaat het estuariene systeem sneller dan dinoterb vanwege de hogere wateroplosbaarheid en de grotere vervluchtiging. Tijdens de toepassing kunnen aan het begin van het estuarium gehalten worden aangetroffen die van dezelfde grootte zijn als in een vaart. De gehalten in zwevend stof en sediment liggen beneden de detectiegrens (100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  d.s.; zie paragraaf 5.4).

#### **4.7 Conclusies en aanbevelingen**

##### **Milieuparameters**

Dinoseb en dinoterb zijn matig oplosbaar in water (63 en 7 mg/l).

DNOC is duidelijk beter oplosbaar (170 mg/l).

Vervluchtiging uit water zal voor de fenolherbiciden waarschijnlijk van geringe betekenis zijn.

De fenolherbiciden sorberen nauwelijks aan organische stof. Sorptie aan kleimineralen is wellicht mogelijk.

Over omzetting in watersystemen zijn maar weinig gegevens beschikbaar. De gegevens die beschikbaar zijn komen uit laboratoriumexperimenten. Waarden voor omzetting onder natuurlijke omstandigheden ontbreken. Gegevens over de omzetting in zout aquatisch milieu ontbreken eveneens.

Fotolyse en biodegradatie lijken voor de fenolherbiciden de belangrijkste omzettingsprocessen. De omzetting verloopt relatief langzaam. De halfwaardetijden bedragen tenminste enkele tientallen dagen.

Bij de omzetting van fenolherbiciden vormen zich verschillende producten, de identiteit is in studies met zoetwater niet vastgesteld. Biodegradatie in water zal vermoedelijk vergelijkbaar verlopen als de omzetting in grond, waarbij gehydroxyleerde aromaten ontstaan (2,3,5-trihydroxytolueen) die gemineraliseerd kunnen worden na ringopening.

Ofschoon maar weinig gegevens beschikbaar zijn, lijken fenolherbiciden nauwelijks te accumuleren in organismen.

#### **Betrouwbaarheid van de gegevens**

De oplosbaarheids-, vervluchtigings-, sorptie- en bioconcentratiegegevens zijn slechts in geringe mate betrouwbaar, hetgeen wordt veroorzaakt door het ontbreken van pH-waarden.

De omzettinggegevens zijn incompleet voor het aquatisch milieu. Bovendien is het onbekend in hoeverre de beperkte gegevens geldig zijn voor veldomstandigheden, omdat vrijwel alle gegevens zijn afgeleid uit laboratoriumstudies met grond.

#### **Verspreidingsgedrag**

Uit de toepassing van de milieuchemische verspreidingsmodellen SOM-3 en ECoS blijkt dat met name de omzettingssnelheden van groot belang zijn voor verspreiding van fenolherbiciden.

Een groot deel van de fenolherbiciden zal getransporteerd worden van de sloot via de vaart naar het meer. Na verblijf in de vaart en het meer is nog ongeveer 30 % van de uitgangshoeveelheid aanwezig.

Uit de ECoS-berekeningen blijkt dat de gehalten fenolherbiciden in het estuarium zowel 's winters als 's zomers snel afnemen richting zee. Een belangrijk deel van de aangevoerde fenolherbiciden wordt via het estuarium naar zee getransporteerd. 's Zomers is de doorspoeling van het estuarium zo gering, dat de fenolherbiciden een relatief lange verblijftijd hebben. Omzetting van fenolherbiciden is dan het grootste verdwijnp proces. Tijdens de toepassing kunnen aan het begin van het estuarium gehalten worden aangetroffen die van dezelfde grootte zijn als in een vaart.

#### **Aanbevelingen**

Er is behoefte aan betrouwbare bepalingen van omzettingssnelheden in water en sediment onder veldomstandigheden. Kennis van de identiteit en het gedrag van de gevormde omzettingssproducten in aquatisch milieu ontbreekt, maar wordt essentieel geacht voor een goede beoordeling van het milieugedrag.

### **4.8 Literatuur**

Baretta, J. en P. Ruardij

Modeling the ecosystem of the Ems estuary. In: J. Baretta and P. Ruardij (Eds.). Tidal flat estuaries. Simulation and analysis of the Ems estuary. Springer-Verlag, Berlin: 3-13, 1988.

Bol, J., H.J.M. Verhaar en J.L.M. Hermens

Milieuchemisch relevante parameters van een aantal pesticiden. Rapport RITOX, Rijksuniversiteit Utrecht, 1991.

Dam, G.C. Van en J.C. Schönfeld

Experimental and theoretical work in the field of turbulent diffusion performed with regard to the Netherlands estuaries and coastal regions of the North Sea. General Assembly Int. Union Geol. Geophys., Bern, Zwitserland: 1-12, 1967.

## Delft Hydraulics

- SOM-3: A steady-state model for estimating fluxes, concentrations and adaptation times of micropollutants in aquatic systems; version 1.4. Manual, 1990.
- Haderlein, S.B. en R.P. Schwarzenbach  
Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. *Environ. Sci. and Technol.* Vol. 27, no. 2, 1993.
- Harris, J.W., A.J. Bale, B.L. Bayne, R.F.C. Mantoura, A.W. Morris, L.A. Nelson, P.J. Radford, R.J. Uncles, S.A. Weston en J. Widdows  
A preliminary model of the dispersal and biological effect of toxins in the tamar estuary, England. *Ecol. Modeling* 22: 253-284, 1983/1984.
- Helder, W. en P. Ruardij  
A one-dimensional mixing and fluxing model of the Ems-Dollard estuary: calculation of time scales at different river discharges. *Neth. J. Sea Res.* 15: 293-312, 1982.
- Hulscher, Th.E.M. ten, W.A. Bruggeman en M.P.J.M. Kroot  
A simple model for evaluating the fate of micropollutants in aquatic systems. *European Water Pollution Control* 1: 52-59, 1991.
- Jonge, V.N. de  
The abiotic environment. In: J. Baretta and P. Ruardij (eds.). *Tidal flat estuaries. Simulation and analysis of the Ems estuary.* Springer Verlag, Berlin: 14-27, 1988.
- Jonge, V.N. de en K. Essink  
The Ems estuary: water circulation, sediment dynamics and nutrient enrichment. Report DGW-92.025 of a Workshop of the EC project JEEP 92, Major biological processes in European tidal estuaries, Plymouth, Jan. 29 - Febr. 2, 1992.
- Leussen, W. van  
Fine sediment transport under Tidal action. *Geo-Marine Letters* 11: 119-126, 1991.
- Luttik, R. en J. Linders  
Milieufiche dinoseb. Adviesrapport 88/678801/065, 1988a.
- Luttik, R. en J. Linders  
Milieufiche DNOC. Adviesrapport 88/678801/064, 1988b.
- Luttik, R. en J. Linders  
Milieufiche dinoterb (definitieve versie; M 75). Adviesrapport 88/678801/066, 1990.
- Plymsolve  
An estuarine contaminant simulator. *ECOS User Manual.* Plymsolve, Plymouth, UK, 1991.
- Robaczewska, K.B., R.P. van Dijk, R. Plieger en M. Soerdjballi  
"EEMS" een waterbewegings- en waterkwaliteitsmodel van het Eems-Dollard estuarium. Rapport DGW-92.010, 1992.
- Varney, M.  
Mixed reactions. *ECOS, Estuarine Contaminant Simulator.* *Nature*: 355, 122, 1992.

## 5 Voorkomen in aquatisch milieu

### 5.1 Analysetechnieken

#### Oppervlaktewater

De fenolherbiciden die in oppervlaktewater door Rijkswaterstaat (Van Steenwijk et al., (1992); Van Meerendonk et al., (1993)) en door de RIWA (Puijker en Van Genderen, 1989-1992; Janssen en Van Genderen, 1993) gemeten zijn, zijn geanalyseerd door het KIWA. De gehanteerde analysemethode bestaat uit een scheidingsmethode door vloeistofchromatografie (HPLC), gevolgd door UV-detektie.

Voor de scheidingsmethode wordt het monster geleid over een kolommetje van vast extraktiemateriaal. Door toevoeging van cetrimide (opgelost in methanol), worden de fenolherbiciden meer apolair gemaakt om adsorptie te vergemakkelijken. Hierdoor zullen de aanwezige fenolherbiciden zich hechten aan de kolom. Na elutie met een oplosmiddel worden de stoffen met HPLC gescheiden. De detektie geschiedt met UV bij 375 nm.

De recoveries van de metingen van fenolherbiciden liggen tussen 83 en 99 %, maar kunnen incidenteel ook lager zijn.

In zout water is minder ervaring met bovenstaande bepalingmethode. Bij de uitgevoerde analyses zijn rendementen van 81 - 98 % gevonden. Hoewel de metingen in principe met fotodiode-array detektie te bevestigen zijn, is dit tot nu toe niet uitgevoerd. De analysefout bij de gepresenteerde lage concentraties is derhalve relatief groot.

Momenteel wordt bij het RIZA onderzoek gedaan naar de analyse van fenolherbiciden. In aansluiting hierop zullen in 1994 projektmatig verschillende fenolherbiciden worden gemeten.

De regionale waterkwaliteitsbeheerders kunnen de fenolherbiciden op afzonderlijke wijze geanalyseerd hebben. Dit is niet geïnventariseerd.

#### Grondwater

De metingen in grondwater zoals geanalyseerd door het RIVM, berusten ook op een HPLC-UV meting (C18 High Speed; lengte 50 mm \* 4,6 mm I.D., particle size 3  $\mu$ m). De mobiele fase van de vloeistofchromatograaf bestaat uit een methanol/fosfaatbuffer. De isolatie van de verbindingen wordt uitgevoerd door een met zoutzuur aangezuurd watermonster en extractie met dichloormethaan. Na drogen (met water vrij natriumsulfaat) wordt het extract ingedampt in een Kuderna-Danish opstelling. Na eventuele opslag vindt analyse plaats nadat de geïsoleerde verbindingen zijn opgenomen in dichloormethaan (2 ml), 200  $\mu$ l methanol en 800  $\mu$ l milli-Q water. De recoveries zijn 93 tot 100

% voor dinoseb, voor dinoterb 92 tot 99 % en voor DNOC 65 tot 100 % (Lagas et al., 1990).

Uit analyses van halffabrikaat en drinkwater blijkt dat fenolherbiciden in de zuivering hetzij door adsorptie, hetzij door afbraak goed te verwijderen zijn (Noij et al., 1989).

## **5.2 Metingen in zoete watersystemen**

### **5.2.1 Metingen in oppervlaktewater**

De fenolherbiciden worden vooral in de teelt van aardappelen en tarwe gebruikt. Belangrijke toepassingsgebieden zijn Zeeland, Noord-Groningen, Noord-Friesland en in mindere mate Flevoland, de Noordoostpolder en Zuid-Limburg.

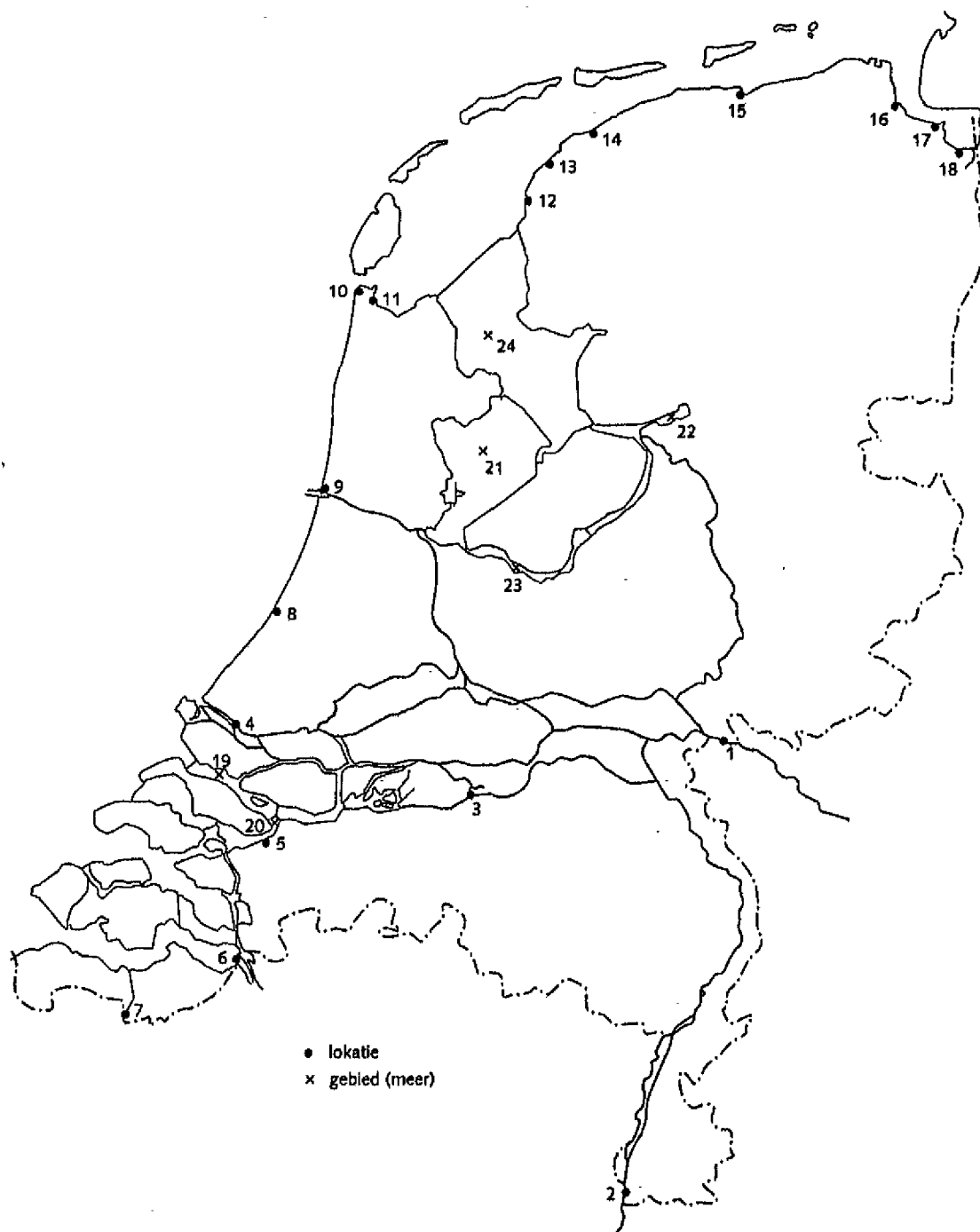
In verschillende projecten en meetcampagnes zijn de fenolherbiciden gemeten. Slechts een beperkt aantal onderzoeken heeft echter plaatsgevonden in de belangrijkste toepassingsgebieden. De onderzoeken van Maenhout (1991) in Zeeland en door Van Steenwijk et al. (1992) en Van Meerendonk et al. (1993) in Noord-Holland, Noord-Groningen en Noord-Friesland zijn in dit kader relevant.

In het onderzoek van Maenhout (1991) is dinoterb niet gemeten.

In de Rijn en de Maas zijn dinoseb, dinoterb en DNOC door de RIWA sinds 1987 gemeten. In bijlage 4 worden de meetcijfers van 1987 tot en met 1992 in staafdiagrammen gepresenteerd.

In figuur 5.1 worden de meetlocaties uit de tabellen 5.1a, b en c, voor zover mogelijk, weergegeven.





• lokaties:

1. Lobith
2. Eijsden
3. Keizersveer
4. Maassluis
5. Dintelsas
6. Schaar van Ouden Doel
7. Sas van Gent
8. Katwijk
9. Noordzeekanaal

10. Den Helder
11. Oostoever
12. Harlingen
13. Ropta Zijl
14. Zwarte Haan
15. Lauwersoog
16. Damsterdiep
17. Termuntenzijl
18. Nieuw-Statenzijl

x meren:

19. Haringvliet
20. Volkerak/Zoornmeer
21. Markermeer
22. Zwarte Meer
23. Eemmeer
24. IJsselmeer

Figuur 5.1; Meetlokaties van fenolherbiciden in zoet oppervlaktewater.

### **Toelichting bij de tabellen 5.1a, 5.1b en 5.1c**

- De meetcijfers van Van Steenwijk et al. (1992) betreffen de meetjaren 1990 en 1991; de meetcijfers van Van Meerendonk et al. (1993) betreffen het meetjaar 1992;
- Regio IJsselmeer (1992) omvat het IJsselmeer (2 lokaties), het Markermeer, het Zwarte Meer en het Eemmeer;
- Waddenzeekust omvat lokaties in Noord-Holland (Den Helder, Oostoever), Friesland (Harlingen, Roptazijl en Zwarte Haan) en Groningen (Lauwersoog, Damsterdiep, Termuntenzijl en Nieuw-Statenzijl); deze lokaties bevinden zich allen in zoet oppervlaktewater;
- Noordzeekust bestaat uit meetpunten in het Noordzeekanaal en de uitwateringssluis bij Katwijk. De Schelde (Schaar van Ouden Doel), Maassluis en het Haringvliet zijn apart genoemd.

### **Dinoseb**

Uit de meetreeksen in de Rijn (Lobith) blijkt dat concentraties dinoseb van 1988 tot 1992 afnemen. In 1991 is de maximum concentratie-dinoseb in de Rijn ( $0,13 \mu\text{g/l}$ ) gemeten in oktober. Het is niet te achterhalen of hier sprake is van uitspoeling in het stroomgebied van de Rijn, dan wel van een lozing. De concentraties van dinoseb in de Rijn nemen af richting zee (zie ook tabel 5.1a) van Maassluis naar Hoek van Holland (zie tabel 5.3; metingen in zout oppervlaktewater). Dinoseb wordt in de Maas minder vaak aangetroffen dan in de Rijn. De concentraties zijn sinds 1988 ongeveer gelijk gebleven.

Op grensoverschrijdende lokaties bij Schaar van Ouden Doel (Schelde) en bij Sas van Gent (kanaal Gent-Terneuzen) zijn in 1992 hoge concentraties dinoseb gemeten, die ook op zee (Vlissingen) nog aantoonbaar zijn (zie tabellen 5.1a en 5.3).

In een onderzoek naar de uitspoeling van bestrijdingsmiddelen in Flevoland (Van Beersum, 1990) blijkt dat dinoseb in hoge concentraties in drainwater van akkers kan voorkomen. Daarnaast kan het ook in het oppervlaktewater in hoge concentraties aangetoond worden. Metingen van een eerder onderzoek naar oppervlakte-, afspoelings- en drainwater in het stroomgebied van de Drentse Aa bevestigen dit beeld (Eleveld et al., 1989). In 1990 zijn in Rijnland en Schieland dinoseb en DNOC gemeten. In Rijnland zijn beide stoffen boven de grenswaarde aangetroffen (niet in tabel opgenomen).

In Zeeland is in 1990 onderzoek gedaan naar het voorkomen van DNOC en dinoseb (Maenhout, 1991). Deze verbindingen konden niet worden aangetoond.

Hoewel het gebruik van dinoseb sinds 1990 verboden is, wordt het middel sindsdien nog sporadisch in verschillende regionale wateren aangetroffen (Rijnland (1991), Zoommeer, regio IJsselmeer). De aangetoonde concentraties dinoseb in de regio IJsselmeer betreffen het Eemmeer.

Tabel 5.1a: Gemeten concentraties dinoseb (DG = detectiegrens, a = aantal waarnemingen boven detectiegrens, n = totaal aantal waarnemingen).

lokatie, jaar	DG ( $\mu\text{g/l}$ )	a/n	gem.a ( $\mu\text{g/l}$ )	max.a ( $\mu\text{g/l}$ )	verwijzing
Lobith '88	0,04	9/11	0,19	0,43	Puijker en Van Genderen, 1989
Lobith '89	0,03	10/13	0,24	0,30	idem, 1990
Lobith '90	0,03	9/13	0,10	0,22	idem, 1991
Lobith '91	0,03	6/13	0,07	0,13	idem, 1992
Lobith '92	0,03	3/13	0,09	0,16	Janssen en Van Genderen, 1993
Eijsden '88	0,04	3/11	0,05	0,06	Puijker en Van Genderen, 1989
Eijsden '89	0,03	1/11	0,04	0,04	idem, 1990
Eijsden '90	0,03	0/13	-	-	idem, 1991
Eijsden '91	0,03	1/12	0,07	0,07	idem, 1992
Eijsden '92	0,03	1/13	0,12	0,12	Janssen en Van Genderen, 1993
Keizersveer '91	0,03	0/12	-	-	Puijker en Van Genderen, 1992
Keizersveer '92	0,03	1/13	0,03	0,03	Janssen en Van Genderen, 1993
Maassluis '91	0,03	1/2	0,17	0,17	Van Steenwijk et al., 1992
Maassluis '92	0,03	2/4	0,03	0,03	Van Meerendonk et al., 1993
Schaar v.O.D. '92	0,03	2/4	0,17	0,23	idem
Haringvliet '92	0,03	1/8	0,06	0,06	idem
Bommelerwaard	0,01	0/8	-	-	ZS Rivierenland, 1991
Over-Betuwe	0,01	1/6	0,09	0,09	ZS Rivierenland, 1991
N.west-Overijssel	0,05	0/76	-	-	ZS W.-Overijssel, 1990
Rijnland '91	0,02	1/20	0,02	0,02	HS Rijnland, 1991
verspreid	0,03	3/8	0,05	0,10	Noij et al., 1989
Dintelsas	0,03	0/4	-	-	Van Steenwijk et al., 1992
Volkerak/Zoommeer '92	0,03	1/8	0,04	0,04	Van Meerendonk et al., 1993
regio IJsselmeer '92	0,03	2/20	0,12	0,14	idem
Flevoland, drainw.	0,1	21/27	2,65	12,0	Van Beersum, 1990
Flevoland, tochten	0,1	11/11	1,31	9,2	idem
Flevoland, gemalen	0,1	0/15	-	-	Kuiper, 1992
S.v.Gent '91	0,03	2/2	0,36	0,63	Van Steenwijk et al., 1992
S.v.Gent '92	0,03	3/4	0,75	0,84	Van Meerendonk et al., 1993
Zeeland	0,03/0,4	0/18	-	-	Maenhout, 1991
Drentse Aa	0,01	33/67	0,31	3,30	Eleveld et al., 1989
Waddenzeekust '91	0,03	1/16	0,1	0,1	Van Steenwijk et al., 1992
Waddenzeekust '92	0,03	0/14	-	-	Van Meerendonk et al., 1993
Noordzeekust '91	0,03	0/3	-	-	Van Steenwijk et al., 1992
Noordzeekust '92	0,03	0/4	-	-	Van Meerendonk et al., 1993

## **Dinoterb**

Dinoterb (tabel 5.1b) wordt in de rijkswateren aanmerkelijk minder vaak en in lagere concentraties aangetroffen dan dinoseb. Echter, het indicatieve MTR wordt gemiddeld met hogere factoren overschreden dan de grenswaarden van dinoterb en DNOC.

In de periode 1988 tot 1992 zijn de concentraties dinoterb in de Rijn afgenomen. Incidenteel zijn echter hoge concentraties gemeten. In de Maas is dinoterb sporadisch aangetroffen.

Op de grensoverschrijdende lokaties bij Schaar van Ouden Doel (Schelde) en Sas van Gent (kanaal Gent-Terneuzen) wordt dinoterb in recente metingen aangetoond. Dinoterb is momenteel alleen nog in Frankrijk (en Nederland) toegelaten. In Duitsland en België is het middel verboden.

In Rijnland is dinoterb een aantal malen aangetoond. In de regio IJsselmeer (IJsselmeer en randmeren, zie de algemene toelichting) is vier maal dinoterb op één lokatie in het Eemmeer gevonden. In overige regionale metingen is dinoterb niet aangetoond.

Tabel 5.1b: Gemeten concentraties dinoterb (DG = detectiegrens, a = aantal waarnemingen boven detectiegrens, n = totaal aantal waarnemingen).

lokatie	DG (µg/l)	a/n	gem.a (µg/l)	max.a (µg/l)	jaar, verwijzing
Lobith '88	0,04	7/12	0,11	0,20	Puijker en Van Genderen, 1989
Lobith '89	0,03	7/13	0,11	0,25	idem, 1990
Lobith '90	0,03	1/13	0,03	0,03	idem, 1991
Lobith '91	0,03	2/13	0,14	0,15	idem, 1992
Lobith '92	0,03	1/13	0,04	0,04	Janssen en Van Genderen, 1993
Eijsden '88	0,04	2/12	0,04	0,04	Puijker en Van Genderen, 1989
Eijsden '89	0,03	0/11	-	-	idem, 1990
Eijsden '90	0,03	0/13	-	-	idem, 1991
Eijsden '91	0,03	0/13	-	-	idem, 1992
Eijsden '92	0,03	0/13	-	-	Janssen en Van Genderen, 1993
Keizersveer '91	0,03	0/12	-	-	Puijker en Van Genderen, 1992
Keizersveer '92	0,03	0/13	-	-	Janssen en Van Genderen, 1993
Maassluis '91	0,03	1/2	0,06	0,06	Van Steenwijk et al., 1992
Maassluis '92	0,03	0/4	-	-	Van Meerendonk et al., 1993
Schaar v.O.D. '92	0,03	2/4	0,06	0,06	idem
Haringvliet '92	0,03	0/8	-	-	idem
Bommelerwaard	0,01	0/8	-	-	ZS Rivierenland, 1991
Over-Betuwe	0,01	1/6	0,09	0,09	ZS Rivierenland, 1991
N.-west-Overijssel	0,05	0/76	-	-	ZS West-Overijssel 1990
Rijnland '91	0,02	4/18	0,24	0,8	HS Rijnland, 1991
verspreid	0,03	1/8	0,05	0,05	Noij et al., 1989
Dintelsas	0,03	0/4	-	-	Van Steenwijk et al., 1992
Volkerak/Zoommeer '92	0,03	0/8	-	-	Van Meerendonk et al., 1993
Regio IJsselmeer '92	0,03	4/20	0,04	0,06	idem
Flevoland	0,1	0/9	-	-	Kuiper, 1992
S.v.Gent '91	0,03	0/2	-	-	Van Steenwijk et al., 1992
S.v.Gent '92	0,03	3/4	0,06	0,10	Van Meerendonk et al., 1993
Waddenzeekust '91	0,03	2/16	0,03	0,03	Van Steenwijk et al., 1992
Waddenzeekust '92	0,03	1/14	0,03	0,03	Van Meerendonk et al., 1993
Drentse Aa	0,01	6/67	0,03	0,04	Eleveld et al., 1989
Noordzeekust '91	0,03	0/3	-	-	Van Steenwijk et al., 1992
Noordzeekust '92	0,03	0/6	-	-	Van Meerendonk et al., 1993

## DNOC

De maximale concentraties DNOC in de rijkswateren zijn over het algemeen lager dan in de regionale wateren. De concentraties in de Rijn lijken konstant te blijven sinds 1990. In de Maas zijn de concentraties DNOC in 1992 toegenomen ten opzichte van voorgaande jaren (zie bijlage 4). Dit is mogelijk een gevolg van de sterke gebruiks-

toename van DNOC in Nederland in 1991 en 1992 ten opzichte van voorgaande jaren.

Bij Maassluis, in het Haringvliet en in de grote meren wordt regelmatig DNOC aangetoond. Ook in zoet oppervlaktewater dat op de Waddenzee uitmondt, is DNOC aangetoond.

Tabel 5.1c: Gemeten concentraties DNOC (DG = detectiegrens, a = aantal waarnemingen boven detectiegrens, n = totaal aantal waarnemingen).

lokatie	DG ( $\mu\text{g/l}$ )	a/n	gem.a ( $\mu\text{g/l}$ )	max.a ( $\mu\text{g/l}$ )	verwijzing
Lobith '88	0,03	10/12	0,10	0,17	Puijker en Van Genderen, 1989
Lobith '89	0,03	9/13	0,06	0,14	idem, 1990
Lobith '90	0,03	3/13	0,08	0,09	idem, 1991
Lobith '91	0,03	5/13	0,04	0,05	idem, 1992
Lobith '92	0,03	5/13	0,05	0,08	Janssen en Van Genderen, 1993
Eijsden '88	0,05/- 0,03	6/12	0,06	0,09	Puijker en Van Genderen, 1989
Eijsden '89	0,03	5/11	0,05	0,10	idem, 1990
Eijsden '90	0,03	7/13	0,05	0,10	idem, 1991
Eijsden '91	0,03	6/13	0,05	0,07	idem, 1992
Eijsden '92	0,03	9/13	0,07	0,13	Janssen en Van Genderen, 1993
Keizersveer '91	0,03	7/12	0,06	0,09	Puijker en Van Genderen, 1992
Keizersveer '92	0,03	9/13	0,06	0,13	Janssen en Van Genderen, 1993
Maassluis '91	0,03	1/2	0,04	0,04	Van Steenwijk et al., 1992
Maassluis '92	0,03	3/4	0,04	0,05	Van Meerendonk et al., 1993
Schaar v.O.D. '92	0,03	1/4	0,04	0,04	idem
Haringvliet '92	0,03	6/8	0,05	0,07	idem
Bommelerwaard	0,01	5/8	0,23	0,44	ZS Rivierenland, 1991
Over-Betuwe	0,01	3/6	0,38	0,60	ZS Rivierenland, 1991
Rijnland '91	0,04	8/20	0,14	0,3	HS Rijnland, 1991
verspreid	0,03	5/8	0,04	0,05	Noij et al., 1989
Dintelsas	0,03	4/4	0,07	0,13	Van Steenwijk et al., 1992
Volkerak/Zoommeer '92	0,03	3/8	0,05	0,07	Van Meerendonk et al., 1993
Regio IJsselmeer '92	0,03	13/20	0,05	0,07	idem
Flevoland, drainw.	0,1	0/11	-	-	Van Beersum, 1990
Flevoland	0,1	0/20	-	-	idem
Flevoland	0,1	0/24	-	-	Kuiper, 1992
S.v.Gent '91	0,03	1/2	0,3	0,3	Van Steenwijk et al., 1992
S.v.Gent '92	0,03	4/4	0,28	0,44	Van Meerendonk et al., 1993
Zeeland	0,03/0,4	0/18	-	-	Maenhout, 1991
Waddenzeekust '91	0,03	14/16	0,15	0,45	Van Steenwijk et al., 1992
Waddenzeekust '92	0,03	6/14	0,08	0,22	Van Meerendonk et al., 1993
Noordzeekust '91	0,03	0/3	-	-	Van Steenwijk et al., 1992
Noordzeekust '92	0,03	3/6	0,07	0,11	Van Meerendonk et al., 1993

DNOC blijkt grensoverschrijdend in hoge concentraties bij Sas van Gent (Kanaal Gent-Terneuzen) voor te komen. DNOC is toegelaten in zowel België als Frankrijk.

Uit de schaarse metingen in regionale wateren (Zeeland, Bommelerwaard, Over-Betuwe) blijkt dat hoge concentraties DNOC kunnen voorkomen. Uit een kwalitatief overzicht van de Unie van Waterschappen blijkt dat in 1990 in Rijnland en Schieland DNOC is gemeten. In Rijnland is het aangetroffen boven de grenswaarde (niet in de tabel opgenomen). In 1991 is DNOC gemeten door Limburg, West-Overijssel, Rivierenland (niet in tabel opgenomen) en Rijnland. In Rijnland blijken hoge concentraties voor te komen.

### 5.2.2 Metingen in grondwater

Uit een onderzoek naar het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in het intrekgebied van waterwinputten Noordbargeres en Valtherbos (omgeving Emmen, Drente) blijkt dat DNOC, dinoterb en dinoseb niet aantoonbaar zijn in waarnemingsfilters (tabel 5.2). De waarnemingsfilters waren op verschillende lokaties op een diepte van 9 tot 15 m-mv geplaatst (Janssen en Puijker, 1991).

Tabel 5.2: Gemeten concentraties fenolherbociden in grondwater (DG = detektielgrens, a = aantal waarnemingen boven detektielgrens, n = totaal aantal waarnemingen).

stofnaam lokatie	DG (µg/l)	a/n	gem. a (µg/l)	max. a (µg/l)	jaar, verwijzing
<b>dinoseb</b>					
verspreid	0,1	5/41	0,4	0,7	Lagas et al., 1988, 1989
Ter Apel	0,1	18/47	1,40	9,20	Verdam et al., 1988
Drente	0,1	2/31	0,25	0,4	Lagas et al., 1990a
Z.-Holland	0,1	0/6	-	-	Lagas et al., 1990b
N.-Brabant	0,1	0/3	-	-	Lagas et al., 1990c
Drente	0,05	0/39	-	-	Janssen en Puijker, 1991
Drente	0,1	1/31	1,6	1,6	Cornelese en Van Maaren, 1992
<b>dinoterb</b>					
Z.-Holland	0,1	0/6	-	-	Lagas et al., 1990b
N.-Brabant	0,1	0/3	-	-	Lagas et al., 1990c
Drente	0,05	0/39	-	-	Janssen en Puijker, 1991
<b>DNOC</b>					
Z.-Holland	0,1	0/6	-	-	Lagas et al., 1990b
N.-Brabant	0,1	0/3	-	-	Lagas et al., 1990c
Drente	0,05	0/39	-	-	Janssen en Puijker, 1991

In een onderzoek bij Ter Apel zijn in 1987 concentraties dinoseb gemeten, waarbij de C-waarde voor bestrijdingsmiddelen-totaal uit de leidraad bodembescherming werd overschreden (Verdam et al., 1988).

Het RIVM heeft daarna op verschillende plaatsen onder akkerbouwpercelen de uitspoeling naar het grondwater van ondermeer dinoseb onderzocht in relatie tot de bodemgesteldheid. Dinoseb wordt na gebruik in de aardappelteelt in het ondiepe grondwater (1 - 5 m-mv) aangetroffen bij kwetsbare (zand)gronden in de Veenkoloniën. Op de overige lokaties, een maïsteeltgebied in Noord-Brabant en een bloem-

bollenteeltgebied in de bollenstreek, is geen dinoseb aangetroffen (Lagas et al., 1988 en 1989). Nadat dinoseb in de aardappelteelt is verboden, is in het eerste kwartaal van 1989 dinoseb nog een enkele maal aantoonbaar (Lagas et al., 1990). In 1990 is nog éénmaal een concentratie van 1,6 µg/l in het drainwater van een akker aangetoond. Dinoseb is dan inmiddels voor alle toepassingen verboden.

In een recenter onderzoek van Cornelese en Van Maaren (1992) is dinoseb weer eenmaal in grondwater aangetroffen.

Dinoterb en DNOC zijn niet in grondwater aangetroffen.

### **5.2.3 Metingen in regenwater**

Er zijn geen metingen van fenolherbiciden in regenwater bekend.

### **5.3 Metingen in zoute watersystemen**

In de kustzone zijn oriënterende metingen naar I-lijst stoffen uit de derde Nota waterhuishouding uitgevoerd (Van Steenwijk et al., 1992; Van Meerendonk et al., 1993). In figuur 5.2 zijn de genoemde lokaties in zout oppervlaktewater weergegeven. Zij liggen tot maximaal 10 km uit de kust.

#### **Toelichting bij tabel 5.3**

- De Noordzee omvat de lokaties Vlissingen, Hoek van Holland, Ter Heijde, IJmuiden en Callantsoog (zie figuur 5.2);
- De Waddenzee omvat drie lokaties: bij Harlingen (WZ310), Zoutkamperlaag (WZ480) en B.v. Watum Noord (ED170) (zie figuur 5.2).





1. Vlissingen
2. Hoek van Holland
3. Ter Heijde
4. IJmuiden
5. Callantsoog
6. Harlingen (WZ310)
7. Zoutkamperlaag (WZ480)
8. B. v. Watum Noord (ED170)

Figuur 5.2: Meetlokaties van fenolherbiciden in zout oppervlaktewater.

### Dinoseb

Dinoseb is in het Rijnstroomgebied in het kustwater tot voor Ter Heijde boven de grenswaarde (zoals vastgesteld voor zoet water) aangetoond (Van Steenwijk et al., 1992; zie tabel 5.3). Deze uitzonderlijk hoge concentratie in zout oppervlaktewater wijst in de richting van een lozing.

Bij de metingen in 1992 in de Noordzee is alleen bij Vlissingen dinoseb aangetroffen (Van Meerendonk et al., 1993). De mogelijke herkomst ligt bij de grensoverschrijdende lokaties Schaar van Ouden Doel en Sas van Gent (zie ook paragraaf 5.2.1.).

### Dinoterb

Dinoterb is een enkele maal in zout water aangetoond bij Hoek van Holland en bij Ter Heijde (oktober 1991). In deze periode is dinoterb ook in Maassluis aangetoond (zoet water, zie tabel 5.1b).

### DNOC

DNOC is in relatief hoge concentraties aangetoond in de Waddenzee. Dit is verklaarbaar uit de metingen in het betreffende zoete water dat uitmondt in de Waddenzee (in tabel 5.1c ondergebracht als: Waddenzeekust). Hier werd ook DNOC relatief vaak aangetroffen.

Tabel 5.3: Gemeten concentraties fenolherbiciden in zout water (DG = detectiegrens, a = aantal waarnemingen boven detectiegrens, n = totaal aantal waarnemingen).

stofnaam lokatie	DG ( $\mu$ - g/l)	a/n	gem.a ( $\mu$ g/l)	max.a ( $\mu$ g/l)	Jaar, verwijzing
<b>dinoseb</b>					
Noordzee '91	0,03	2/10	0,1	0,14	Van Steenwijk et al., 1992
Noordzee '92	0,03	3/14	0,08	0,09	Van Meerendonk et al., 1993
Waddenzee '91	0,03	0/6	-	-	Van Steenwijk et al., 1992
Waddenzee '92	0,03	0/3	-	-	Van Meerendonk et al., 1993
<b>dinoterb</b>					
Noordzee '91	0,03	2/10	0,05	0,07	Van Steenwijk et al., 1992
Noordzee '92	0,03	0/14	-	-	Van Meerendonk et al., 1993
Waddenzee '91	0,03	0/6	-	-	Van Steenwijk et al., 1992
Waddenzee '92	0,03	0/3	-	-	Van Meerendonk et al., 1993
<b>DNOC</b>					
Noordzee '91	0,03	4/10	0,04	0,06	Van Steenwijk et al., 1992
Noordzee '92	0,03	1/14	0,04	0,04	Van Meerendonk et al., 1993
Waddenzee '91	0,03	3/6	0,11	0,15	Van Steenwijk et al., 1992
Waddenzee '92	0,03	0/3	-	-	Van Meerendonk et al., 1993

## 5.4 Metingen in organismen en sediment

### Organismen

Er zijn geen metingen van fenolherbiciden in organismen bekend. Omdat aangenomen wordt dat fenolherbiciden slechts zeer gering accumuleren in organismen (zie vorige hoofdstuk), wordt het voorkomen van fenolherbiciden in organismen niet waarschijnlijk geacht.

### Sediment

Het voorkomen van fenolherbiciden in sediment is summier onderzocht. Uit twee onderzoeken (Van Beersum, 1990 en Maenhout, 1991) blijkt dat dinoseb en DNOC niet boven de detectiegrens in sediment aangetoond kunnen worden (zie tabel 5.4.).

Tabel 5.4: Gehalten van fenolherbiciden in sediment (DG = detektielgrens, a = aantal waarnemingen boven de detektielgrens, n = totaal aantal waarnemingen).

lokatie	DG (mg/kg d.s.)	a/n	gem.a (mg/kg d.s.)	max.a (mg/kg d.s.)	verwijzing
<b>dinoseb</b>					
Flevoland	0,1	0/11	-	-	Van Beersum, 1990
Zeeland	0,1	0/18	-	-	Maenhout, 1991
<b>DNOC</b>					
Flevoland	0,1	0/7	-	-	Van Beersum, 1990
Zeeland	0,1	0/18	-	-	Maenhout, 1991

### 5.5 Overschrijding van de kwaliteitsdoelstellingen en/of indicatieve MTR-waarde

De gemeten gehalten fenolherbiciden in water kunnen worden getoetst aan waterkwaliteitsdoelstellingen uit MilBoWa (1991), zie paragraaf 6.3. Voor dinoseb en DNOC zijn voor oppervlaktewater grenswaarden opgesteld. Voor dinoseb is deze grenswaarde 0,02  $\mu\text{g/l}$  en voor DNOC 0,3  $\mu\text{g/l}$ . Voor dinoterb wordt gebruik gemaakt van de indicatieve MTR-waarde uit Van Steenwijk et al., (1992), die is gesteld op 0,0034  $\mu\text{g/l}$ . Voor meer informatie en achtergronden over de grenswaarden en indicatieve MTR-waarde, zie paragraaf 6.3 (hoofdstuk 6) en Beek (1993).

Daarnaast kunnen de fenolherbiciden getoetst worden aan de EG-drinkwaterrichtlijn voor bestrijdingsmiddelen. Deze richtlijn stelt dat de concentraties van afzonderlijke bestrijdingsmiddelen in drinkwater niet hoger mogen zijn dan 0,1  $\mu\text{g/l}$ . Voor oppervlaktewater, bestemd voor de bereiding van drinkwater, geldt deze norm ook (AMvB: Besluit kwaliteitsdoelstellingen en metingen oppervlaktewater).

In tabel 5.5 zijn de overschrijdingsfactoren voor de fenolherbiciden weergegeven. Er is zoveel mogelijk gebruik gemaakt van meetcijfers uit 1990, 1991 en 1992.

Uit tabel 5.5 blijkt dat de maximaal gemeten concentraties van dinoseb de grenswaarde tot 600 maal overschrijden in toepassingsgebieden in Flevoland (1990). Inmiddels zal dit gereduceerd moeten zijn. In overige gebieden zijn de overschrijdingen van de grenswaarde lager. Maximaal gemeten concentraties van dinoterb overschrijden de indicatieve MTR-waarde over het algemeen in een hogere mate dan voor dinoseb. De maximaal gemeten concentraties DNOC overschrijden de grenswaarde in geringe mate.

Tabel 5.5: Overschrijdingen van de normen (grenswaarden MilBoWa), drinkwaterrichtlijn (EG) en de afgeleide indicatieve MTR-waarde in zoet oppervlaktewater.

component	lokatie	max. ( $\mu\text{g/l}$ )	overschrijdingsfaktor		
			grenswaarde MilBoWa	ind. MTR- waarde	EG-richt- lijn
dinoseb	Lobith '92	0,16	8	-	1,6
	Eijsden '92	0,12	6	-	1,2
	Keizersveer '92	0,03	1,5	-	-
	Maassluis '92	0,03	1,5	-	-
	Schaar v.O.D.	0,23	11,5	-	2,3
	Haringvliet	0,06	3	-	-
	Over-Betuwe	0,09	4,5	-	-
	Rijnland	0,02	-	-	-
	Volkerak/Zoommeer	0,04	2,0	-	-
	Eemmeer	0,14	7,0	-	1,4
	Flevoland (drainw.)	12	600	-	120
	Flevoland (tochten)	9,2	460	-	92
	Sas van Gent	0,84	42	-	8,4
	Drentse Aa (drainw.)	3,3	165	-	n.v.t
	Nw.Statenzijl (Waddenzeekust)	0,1	5,0	-	1,0
dinoterb	Lobith '92	0,04	-	11	-
	Maassluis	0,06	-	18	-
	Schaar v.O.D.	0,06	-	17	-
	Over-Betuwe	0,09	-	27	-
	Rijnland	0,8	-	235	8
	Eemmeer	0,06	-	18	-
	Sas van Gent	0,10	-	29	1
	Waddenzeekust '92	0,03	-	8,8	-
	Drentse Aa	0,04	-	12	-
DNOC	Bommelerwaard	0,44	1,5	-	4,4
	Over-Betuwe	0,6	2,0	-	6
	Rijnland	0,3	1	-	3
	Sas v. Gent '92	0,44	1,5	-	4,4
	Waddenzeekust '91	0,45	1,5	-	4,5

Voor zout water zijn geen aparte normen geformuleerd. Gezien de enorme verdunning van de op zee geloosde stoffen mag verwacht worden dat hier geen meetbare concentraties fenolherbiciden voorkomen. Een mogelijkheid om metingen op zee te toetsen, is om uit te gaan van het verwaarloosbaar risiconiveau (voorstel ENW en INS, 1993). Hiervoor kan worden uitgegaan van de streefwaarde zoals geformuleerd voor zoet water of, bij het ontbreken daarvan, van het indicatieve MTR gedeeld door 100. In dat geval is elke meting boven de detektieline een overschrijding van het verwaarloosbaar risico. Dinoseb is in de Noordzee aangetroffen tot 700 maal het VR, dinoterb tot ruim 2000 maal het VR. DNOC is daarnaast in de Waddenzee aangetroffen tot 50 maal het VR. Dinoseb overschrijdt in oktober 1991 bij Hoek van Holland en Ter Heijde zelfs de grenswaarde zoals geformuleerd voor zoet water.

Concentraties in grondwater kunnen worden getoetst aan de grondwaternorm en aan de streefwaarden voor grondwater. In MilBoWa wordt voor dinoseb en DNOC als streefwaarde de detektieline gehanteerd. In tabel 5.6 is een streefwaarde gekozen van  $0,1 \mu\text{g/l}$ , omdat dit

de detektielgrens is zoals die bij de bepaling van de grondwatermonsters is gehanteerd. Uit de oppervlaktewatermonsters blijkt echter een lagere detektielgrens mogelijk (tot 0,01 µg/l). Uitgaande van een streefwaarde van 0,01 µg/l, moeten de waarden in de kolom "streefwaarden grondwater" met een faktor 10 vermenigvuldigd worden. In tabel 5.6 is een overzicht gegeven van de overschrijdingsfactoren voor dinoseb. Voor dinoterb en DNOC zijn geen norm- en streefwaarde-overschrijdingen waargenomen.

Tabel 5.6: Overschrijding van de grondwaternorm van 0,1 µg/l en de streefwaarde (Mil-BoWa, 1991) in grondwater.

component	lokatie	max (µg/l)	overschrijdingsfaktor	
			streefwaarde grondwater	grondwater- norm
dinoseb	Ter Apel '88	9,2	92	92
	Drente '89	0,7	7	7
	Drente '89	0,4	4	4
	Drente '91	1,6	16	16

## 5.6 Conclusies en aanbevelingen

### Conclusies

Dinoterb is nog niet in Zeeland (teelt van tarwe) gemeten. In de meeste overige belangrijke toepassingsgebieden zijn dinoseb, dinoterb en DNOC wel gemeten. Deze metingen betreffen veelal incidentele campagnes; meerjarige reeksen zijn niet beschikbaar.

### Zoet water

#### *Oppervlaktewater*

De fenolherbiciden zijn in gemiddeld 45 % van alle metingen in de Rijn aangetoond. Dinoseb en DNOC zijn het meest frequent aangetoond: 59 %, respectievelijk 50 % van alle metingen in de periode 1988 - 1992. Incidenteel zijn hierbij hoge concentraties dinoseb aangetroffen. De concentraties van de fenolherbiciden dinoseb en dinoterb in de Rijn vertonen een dalende trend. De concentraties DNOC in de Rijn zijn de laatste jaren op een konstant peil gebleven.

Vooraf DNOC wordt frequent in de Maas aangetroffen: in 53 % van alle metingen in de periode 1988 - 1992 is DNOC aangetoond. De concentraties lijken in het afgelopen jaar te zijn gestegen ten opzichte van voorgaande jaren. Dinoseb en dinoterb worden een enkele maal in de Maas aangetroffen.

Opmerkelijk zijn de concentraties bij de grensoverschrijdende wateren bij Schaar van Ouden Doel (Schelde) en Sas van Gent (kanaal Gent-Terneuzen). Op deze lokaties wordt voor dinoseb de grenswaarde tot maximaal 42 maal overschreden. In een enkel geval kunnen fenolherbiciden tot in de kustzone van de zee boven de grenswaarde worden

aangetroffen. In op de Waddenzee afwaterende watergangen worden dinoseb, dinoterb en DNOC ook aangetroffen.

In de regionale wateren zijn de drie fenolherbiciden ook aangetroffen, waarbij nabij toepassingsgebieden forse uitschieters zijn gemeten. In de regio IJsselmeer, Flevoland, Over-Betuwe en de Drentse Aa zijn relatief vaak fenolherbiciden aangetroffen. Incidenteel zijn hoge overschrijdingen van de grenswaarde gemeten voor dinoseb, tot 600 maal de grenswaarde (1990). Inmiddels zullen deze overschrijdingen door dinoseb gereduceerd zijn. In aangrenzende watergangen zijn hier overschrijdingen gemeten tot 65 maal de grenswaarde. Ook voor dinoterb zijn forse overschrijdingen van de indicatieve MTR gesignaleerd. Van de drie fenolherbiciden wordt DNOC het vaakst in regionale wateren aangetroffen. Hierbij wordt meestal geen grenswaarde overschreden, maar wel de richtlijn voor water bestemd voor de bereiding van drinkwater.

### *Grondwater*

In het verleden is het thans verboden middel dinoseb vaak aangetoond. In sommige gevallen werd daarbij de toenmalige C-waarde uit de Leidraad bodembescherming door dinoseb overschreden. Ook recent is dinoseb incidenteel nog met een hoge overschrijding van de grondwaternorm aangetoond. DNOC en dinoterb zijn niet in grondwater aangetoond.

### *Regenwater*

Er zijn geen metingen van fenolherbiciden in regenwater bekend.

### Zout water

Dinoseb is in de Noordzee in vrij hoge concentraties aangetoond (Hoek van Holland, Ter Heijde), tot 700 maal het VR. Gezien de verhoogde concentratie bij Lobith in dezelfde periode, is dinoseb waarschijnlijk van meer stroomopwaarts in het Rijnstroomgebied afkomstig. Ook bij Vlissingen en in de Waddenzee worden incidenteel fenolherbiciden aangetoond. Bij Vlissingen is er een relatie met de grensoverschrijdende belasting (Schaar van Ouden Doel en Sas van Gent). Dinoterb is in de Noordzee tot ruim 2000 maal het VR aangetroffen.

Van de drie fenolherbiciden is DNOC het meest in zout water aangetroffen: in 24 % van de metingen (max. 0,15 µg/l in de Waddenzee), tot 50 maal het VR.

### Organismen en sediment

#### *Organismen*

Er zijn geen metingen van fenolherbiciden in organismen bekend. Omdat aangenomen wordt dat fenolherbiciden slechts zeer gering accumuleren in organismen, wordt het voorkomen van fenolherbiciden in organismen niet waarschijnlijk geacht. Bepaling van fenolherbiciden wordt dan ook niet als zinvol gezien.

## *Sediment*

In de weinige analyses in sediment zijn fenolherbiciden niet aangetroffen.

### **Aanbevelingen**

In de regionale wateren zijn te weinig gegevens voorhanden om een betrouwbaar overzicht te krijgen van de problematiek van fenolherbiciden in het Nederlandse aquatisch milieu. De gegevens betreffen veelal een incidentele meetcampagne; meerjarige meetreeksen zijn niet beschikbaar. Met name de stijging in het gebruik van DNOC zal in de regionale wateren merkbaar zijn. Meer continuïteit in de metingen van fenolherbiciden in regionale wateren is derhalve wenselijk.

### **5.7 Literatuur**

Beek, M.A.

Het maximaal toelaatbaar risiconiveau (MTR). Uitgangspunten en berekeningsmethode. RIZA werkdocument nr. 93.105X, AOCE 930-6, 1993.

Beersum, C. van

Emissie en emissieroutes van bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater (vervolgonderzoek). RIZA nota nr. 90.083, 1990.

Cornelese A.A. en H.J.L. van Maaren

Veldonderzoek bestrijdingsmiddelen, Resultaten 1990. RIVM, rapport nr.: 72803005, 1992.

Eleveld, D., A.D. Bosch en H.T.J. van de Wetering

Transportmechanismen van bestrijdingsmiddelen naar het oppervlaktewater, oriënterend onderzoek in het stroomgebied van de Drentse Aa.

Janssen, H.M.J. en L.M. Puijker

Onderzoek naar grondontsmettingsmiddelen in het grondwater van Noordbargeres en Valtherbos. KIWA; SWE 91.031, 1991.

Janssen, H.M.J. en J. van Genderen

Organische microverontreinigingen in de Rijn en de Maas in 1992; bestrijdingsmiddelen en mutageniteit. KIWA SWO 93.265, 1993.

Kuiper, P.J.C.

Onderzoek naar de bestrijdingsmiddelenvracht in uitgeslagen polderwater uit Oostelijk Flevoland. In voorbereiding, meetcijfers 1992, RIZA.

Lagas, P., H.L.J. van Maaren en H.A. Vissenberg

Veldonderzoek Bestrijdingsmiddelen; resultaten 1989. RIVM, rapport nr. 728473005, 1990a.

Lagas, P., H.L.J. van Maaren, P. van Zoonen, R.A. Baumann, H.A.G. Heusinkveld, W.N. van der Heeden en M. Koeleman

Onderzoek naar het vóórkomen van bestrijdingsmiddelen in het grondwater in de provincie Zuid-Holland. RIVM, rapport nr. 725803001, 1990b.

Lagas, P., H.L.J. van Maaren, P. van Zoonen, R.A. Baumann en H.A.G. Heusinkveld

Onderzoek naar het vóórkomen van bestrijdingsmiddelen in het grondwater in de provincie Noord-Brabant. RIVM, rapport nr. 725803002, 1990c.

Lagas, P., B. Verdam en H.L.J. van Maaren

Veldonderzoek Bestrijdingsmiddelen; Rapportage van de 1<sup>o</sup>, 2<sup>o</sup>, 3<sup>o</sup> bemonstering 1988. RIVM, rapport nr. 728473002, 1988.

Lagas, P., B. Verdam en H.L.J. van Maaren

Veldonderzoek Bestrijdingsmiddelen; Rapportage van de 4<sup>o</sup> bemonstering 1988. RIVM, rapport nr. 728473003, 1989.

Maenhout, F.E.M.J.

Onderzoek naar bestrijdingsmiddelen in Zeeuws oppervlaktewater. Begeleidingscommissie Onderzoek Waterkwaliteitsplan, 1990-1991, 1991.

Meerendonk, J.H. van, J.M. van Steenwijk, A.J.W. Phernambucq en H.L. Barreveld  
Speuren naar sporen II (in voorbereiding), RIKZ/RIZA, 1993.

#### MilBoWa

Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water, kamerstukken II, 21 990, nr. 1, 1991.

Noij, Th.H.M., A. Noordzij en J. van Genderen

Drinkwater uit oppervlaktewater; KIWA, mededeling nr. 107, 1989.

Puijker, L.M. en J. van Genderen

Organische microverontreinigingen in de Rijn en Maas in 1988: bestrijdingsmiddelen en mutageniteit; KIWA SWO 89-245, 1989.

Puijker, L.M. en J. van Genderen

Organische microverontreinigingen in de Rijn en de Maas in 1989: bestrijdingsmiddelen en mutageniteit; KIWA SWO 90.258, 1990.

Puijker, L.M. en J. van Genderen

Organische microverontreinigingen in de Rijn en de Maas in 1990: bestrijdingsmiddelen en mutageniteit KIWA SWO 91.285, 1991.

Puijker, L.M. en J. van Genderen

Organische microverontreinigingen in de Rijn en de Maas in 1991: bestrijdingsmiddelen en mutageniteit; KIWA SWO 92.283, 1992.

#### Rijnland

Hoogheemraadschap van Rijnland. Analyseresultaten van de fenolherbiciden dinoterb, dinoseb en DNOC. Uitgevoerd in 1991. Afdeling Waterhuishouding.

Steenwijk, J.M. van, J.M. Lourens, J.H. van Meerendonk, A.J.W. Phernambucq en H.L.

#### Barreveld

Speuren naar Sporen I. Verkennend onderzoek naar milieuschadelijke stoffen in de zoete en zoute watersystemen van Nederland. Metingen 1990 - 1992. RIZA nota nr. 92.057, DGW rapport nr. 92.040, 1992.

Verdam, B., J.P.G. Loch en H.L.J. van Maaren

Bestrijdingsmiddelen in grondwater onder kwetsbare bodemtypen. RIVM, rapport nr. 728473001, 1988.

#### Zuiveringsschap Rivierenland

Meetgegevens uit onderzoek in oppervlaktewater in relatie tot de akkerbouw, fruitteelt en de glastuinbouw, 1991.

#### Zuiveringsschap West-Overijssel

Monitoringsonderzoek 1991 van het Zuiveringsschap West-Overijssel, 1991.



## 6 Toxiciteit in aquatisch milieu

### 6.1 Toxiciteit in aquatisch milieu

Fenolherbiciden kunnen toxische effecten hebben op aquatische organismen, omdat zij inwerken op de oxidatieve fosforylering. Daarmee interfereren zij met de energiehuishouding van de cel.

De toxische effecten op organismen zijn onderverdeeld in acute en chronische effecten. Achtereenvolgens worden waterorganismen en waterbodemorganismen onderscheiden. Voor het onderscheiden van waterorganismen en waterbodemorganismen is op basis van trofisch niveau gekozen voor de volgende indeling:

- waterorganismen: bacteriën, algen, *Daphnia*-soorten, weekdieren en vissen.
- waterbodemorganismen: insecten (larven), alle overige kreeftachtigen en wormen.

De gegevens zijn geklassificeerd volgens het classificatiesysteem weergegeven in bijlage 6.

#### 6.1.1 Toxiciteit in zoet aquatisch milieu

##### Algemeen

In de tabellen 6.1 t/m 6.3 zijn de laagst gevonden toxiciteitsgegevens voor de fenolherbiciden dinoseb, dinoterb en DNOC vermeld. In deze tabellen is in de kolom "type effect" tussen haakjes aangegeven het aantal beschikbare gegevens per groep van soorten. Deze gegevens zijn afkomstig uit de achtergronddocumenten "Inventarisatie bestrijdingsmiddelen Stofstudies I en II" (BKH, 1992). Hierin staat tevens de zoekstrategie van de toxiciteitsgegevens nader uitgewerkt.

In de rapportage zijn bij de waterbodemorganismen enkele data van kreeftachtigen opgenomen afkomstig uit RIVM (1990a) en milieufiches waarvan onbekend is welke soorten zijn getest.

##### Waterorganismen en waterbodemorganismen

De toxiciteit voor algen, weekdieren, insecten en wormen is voor de fenolherbiciden niet of nog weinig onderzocht. Voor vissen zijn geen chronische toxiciteitsgegevens beschikbaar.

Opvallend is dat de gevonden chronische waarden groter zijn dan de acute toxiciteitswaarden. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het rapporteren van de uitkomsten van verschillende toxiciteitsexperimenten, die vaak minder goed met elkaar vergelijkbaar zijn.

Fenolherbiciden zijn acuut zeer toxisch voor vissen en kreeftachtigen, waarbij de vissen gevoeliger zijn dan de kreeftachtigen. Ook zijn fenolherbiciden acuut zeer toxisch voor insecten en acuut matig toxisch voor wormen, echter dit is gebaseerd op slechts één beschikbaar toxiciteitsgegeven per soort. Op grond van de weinige beschikbare chronische toxiciteitsgegevens zijn fenolherbiciden chronisch weinig tot zeer weinig toxisch voor aquatische organismen.

Er is geen informatie gevonden over veldeffekten van fenolherbiciden.

## Dinoseb

Tabel 6.1: Laagst gevonden acute-effektconcentratie ( $LC_{50}$  en/of  $EC_{50}$ ) ( $\mu\text{g/l}$ ) van dinoseb voor groepen van soorten organismen in zoet aquatisch milieu.

klasse	concentratie ( $\mu\text{g/l}$ )	tijd	type effect	organisme	literatuur
<b>water-organismen</b>					
kreeftachtigen	1.800	96h	$LC_{50}$ (1)	<i>Crustaceae</i>	Luttik en Linders, 1988a
vissen	32,0	96h	$LC_{50}$ (3)	<i>Salvelinus namaycush</i>	Mayer, 1986
<b>waterbodemonorganismen</b>					
kreeftachtigen	7,5	96h	$EC_{50}$ (2) <sup>1</sup>	<i>Panulirus sp.</i>	McLeese, 1976

1 De vermelde laagst gevonden waarde is minimaal een faktor 100 lager dan de andere gevonden waarden.

## Dinoterb

Tabel 6.2a: Gevonden acute-effektconcentratie ( $LC_{50}$  en/of  $EC_{50}$ ) ( $\mu\text{g/l}$ ) van dinoterb voor groepen van soorten organismen in zoet aquatisch milieu.

klasse	concentratie ( $\mu\text{g/l}$ )	tijd	type effect	organisme	literatuur
<b>water-organismen</b>					
kreeftachtigen	470	96h	$LC_{50}$ (1)	<i>Crustaceae</i>	RIVM, 1990a
vissen	3,4	96h	$LC_{50}$ (1)	<i>Osteichthyes</i>	RIVM, 1990a

Tabel 6.2b: Gevonden chronische-effektconcentratie (NOEC) ( $\mu\text{g/l}$ ) van dinoterb voor groepen van soorten organismen in zoet aquatisch milieu.

klasse	concentratie ( $\mu\text{g/l}$ )	tijd	type effect	organisme	literatuur
<b>water-organismen</b>					
algen	1.000	96h	NOEC (1)	Algen	RIVM, 1990a

## DNOC

Tabel 6.3a: Laagst gevonden acute-effektconcentratie (LC<sub>50</sub> en/of EC<sub>30</sub>) (µg/l) van DNOC voor groepen van organismen in zoet aquatisch milieu.

klasse	concentratie (µg/l)	tijd	type effect	organisme	literatuur
<b>water-organismen</b>					
kreeftachtigen	145	48h	LC <sub>50</sub> (1)	<i>Daphnia pulex</i>	Mayer, 1986
vissen	66	96h	LC <sub>50</sub> (1)	<i>Salmo gairdneri</i>	Mayer, 1986
<b>waterbodemonorganismen</b>					
kreeftachtigen	320	96h	LC <sub>50</sub> (1)	<i>Gammarus fasciatus</i>	Mayer, 1986
insekten- (larven)	66	96h	LC <sub>50</sub> (2)	<i>Pteronarcys californica</i>	Mayer, 1986
worm- (achtig)en	5.800	48h	LC <sub>50</sub> (1)	<i>Tubifex tubifex</i>	Voronkin, 1973

Tabel 6.3b: Laagst gevonden chronische-effektconcentratie (NOEC) (µg/l) van DNOC voor groepen van soorten organismen in zoet aquatisch milieu.

klasse	concentratie (µg/l)	tijd	type effect	organisme	literatuur
<b>water-organismen</b>					
kreeftachtigen	600	14d	NOEC (2)	<i>Crustaceae</i>	Luttik en Linders, 1990
<b>waterbodemonorganismen</b>					
insekten- (larven)	10.000	25d	NOEC (1)	<i>Culex pipiens</i>	Luttik en Linders, 1990

### Toetsing van blootstellingsconcentraties

Toetsing van de gemeten concentraties (blootstellingsconcentraties, zie tabel 5.1a, b en c hoofdstuk 5) aan de effectconcentraties, de feitelijke risicobeoordeling, vindt plaats conform de UBS-filosofie (PEC/NEC-ratio's). In dit geval wordt de PEC (Predicted Environmental Concentration) vervangen door de maximaal gemeten concentraties zoals weergegeven in de tabellen 5.1a, b en c. De NEC (No Effect Concentration) wordt vervangen door de laagst gevonden NOEC (indien aanwezig) of de laagst gevonden EC<sub>50</sub> en/of LC<sub>50</sub>. Deling van de gemeten concentratie door de laagst gevonden toxiciteitsconcentratie geeft een bepaalde ratio. De grootte van deze ratio geeft aan of bij de gemeten concentratie al dan niet een bepaald risico aanwezig is voor bepaalde organismen. De klassificatie van deze ratio's is weergegeven in bijlage 7.

De toetsing van blootstellingsconcentraties volgens de PEC/NEC-ratio's is bedoeld als aanvulling op de normtoetsing, vooral wanneer geen grenswaarden voorhanden zijn.

Een overzicht van de laagst gevonden acute- en chronische effectconcentraties is weergegeven in tabel 6.4 respectievelijk 6.5.

Tabel 6.4: Laagst gevonden acute-effectconcentratie (LC<sub>50</sub> en/of EC<sub>50</sub>) (in µg/l) van de fenolherbiciden in zoet aquatisch milieu.

component	algen	kreeft- achtigen	vissen	insekten	worm- achtigen
dinoseb	-	7,5	32	-	-
dinoterb	-	470	3,4	-	-
DNOC	-	145	66	66	5800

- Geen gegevens beschikbaar.

Tabel 6.5: Laagst gevonden chronische-effectconcentratie (NOEC) (in µg/l) van de fenolherbiciden in zoet aquatisch milieu.

component	algen	kreeftachtigen	insekten
dinoseb	-	-	-
dinoterb	1000	-	-
DNOC	-	600	10000

- Geen gegevens beschikbaar.

Uitgaande van een worst-case benadering zijn op grond van de beschikbare gegevens de risico's in de volgende tabel (6.6) weergegeven. Hierbij zijn de meetcijfers in de tabellen 5.1a, b en c als basis gehanteerd. Voor elke stof is de maximaal gemeten concentratie genomen (worst case).

Tabel 6.6: Risico's voor de groepen van soorten in zoet aquatisch milieu (- = onvoldoende beschikbare gegevens voor risicobepaling).

component	algen	kreeftachtigen	vissen
dinoseb	-	groot	groot
dinoterb	klein	-	groot
DNOC	-	klein	-

### 6.1.2 Toxiciteit in zout aquatisch milieu

Toxiciteitsgegevens in zout aquatisch milieu zijn schaars. Alleen voor dinoseb zijn enige gegevens gevonden, weergegeven in de tabellen 6.7 en 6.8.

Tabel 6.7: Laagst gevonden acute effectconcentraties LC<sub>50</sub> en/of EC<sub>50</sub> (µg/l) voor groepen van soorten in zout aquatisch milieu.

component	concentratie (µg/l)	tijd	type effect	organisme	literatuur
dinoseb kreeftachtigen	480	4 d	LC <sub>50</sub> (2)	<i>Panaeus aztecus</i>	Butler, 1965
insekten	2600	3,5 d	LC <sub>50</sub> (1)	<i>Stenonema punctatum</i>	McLeese, 1975

Uit voorgaande tabel blijkt dat dinoseb acuut zeer toxisch is voor kreeftachtigen en matig toxisch voor insecten in het zout aquatisch milieu.

Tabel 6.8: Laagst gevonden chronische effectconcentraties NOEC ( $\mu\text{g/l}$ ) voor groepen van soorten in zout aquatisch milieu.

component	concentratie ( $\mu\text{g/l}$ )	tijd	type effect	organisme	literatuur
dinoseb vissen	100	6 d	NOEC	<i>Oncorhynchus kisutch</i>	Lorz et al., 1979

Dinoseb is chronisch matig toxisch in zout aquatisch milieu.

#### Toetsing van blootstellingsconcentraties

De gevonden effectconcentraties van dinoseb in zout aquatisch milieu zijn dermate hoog, dat bij de maximaal gemeten concentratie in de Noordzee het risico op acute effecten bij kreeftachtigen klein is. Voor vissen is een risico op chronische effecten aanwezig.

## 6.2 Normstelling en afleiding indicatieve MTR-waarde

In MilBoWa (1991) zijn in het kader van Integrale Normstelling voor verschillende milieucompartimenten (bodem, oppervlaktewater, lucht) op elkaar afgestemde normen afgeleid voor een aantal stoffen, waaronder enkele bestrijdingsmiddelen. Doel van de notitie is het operationaliseren van een systeem van grens- en streefwaarden voor bodem en oppervlaktewater. Een grenswaarde is een kwaliteitsniveau dat tenminste moet worden bereikt of gehandhaafd. Een streefwaarde is een kwaliteitsniveau waarbij geen nadelig te waarden effecten te verwachten zijn. De grenswaarde is gebaseerd op het "maximaal toelaatbaar risiconiveau" (MTR), de streefwaarde op het "verwaarloosbaar risiconiveau" (VR).

Als uitgangspunt is geformuleerd dat een MTR gelijk gesteld kan worden aan de concentratie waarbij (theoretisch) 95 % van de soorten in een ecosysteem volledig beschermd is. Beleidsmatig is tevens geformuleerd dat het verwaarloosbaar risiconiveau gelijk is aan 1% van het MTR.

Het 95%-soortbeschermingsniveau kan per individuele stof worden berekend als tenminste voor vier verschillende groepen organismen (bijvoorbeeld vis, weekdier, kreeftachtige en alg) chronische NOEC-waarden aanwezig zijn. Als hiervoor te weinig gegevens voorhanden zijn, wordt gewerkt met arbitraire veiligheidsfactoren (10, 100 of 1000, afhankelijk van het feit of het uitgangspunt een chronische NOEC betreft, respectievelijk een laagste  $\text{LC}_{50}$  van 3 groepen, of alleen een acute  $\text{LC}_{50}$  (de gemodificeerde EPA-methode)). Het MTR wordt hier aangeduid als 'indicatieve MTR'. In tegenstelling tot de grens- en streefwaarden uit MilBoWa hebben de afgeleide indicatieve MTR-waarden uitsluitend technische, maar geen formele beleidsstatus.

Bij de afleiding van de indicatieve MTR-waarden wordt ervan uitgegaan dat waterbodemonorganismen zich in hetzelfde medium bevinden als

waterorganismen. De beschikbare toxiciteitsgegevens van waterbodemorganismen en waterorganismen worden bij de afleiding samengevoegd. Daarnaast worden toxiciteitsgegevens uit zowel zoet als zout aquatisch milieu samengevoegd, omdat er sterke aanwijzingen zijn dat er geen wezenlijk verschil bestaat tussen toxiciteit voor zoetwater- en zoutwaterorganismen, mits voldoende rekening wordt gehouden met de effecten van doorvergiftiging (Zeewaardig, 1992). Voor details omtrent de afleiding van indicatieve MTR-waarden, wordt verwezen naar Beek (1993).

Momenteel bestaan voor dinoseb en DNOC grenswaarden in oppervlaktewater (0,02 resp. 0,3 µg/l). Voor dinoterb is een indicatieve MTR-waarde afgeleid van 0,0034 µg/l in het kader van Speuren naar Sporen I (Van Steenwijk et al., 1992). Doorvergiftiging is hierin niet expliciet meegenomen. Op grond van de in dit rapport gepresenteerde toxiciteitsgegevens zou eenzelfde indicatieve MTR afgeleid worden. Deze indicatieve MTR is zeer laag in relatie tot de twee fenolherbiciden dinoseb en DNOC. Dit grote verschil wordt veroorzaakt door de methode van de MTR-afleiding. De individuele toxiciteitsdata tonen niet dergelijke grote verschillen. Daar is het verschil globaal een factor 10.

In tabel 6.9 worden de grenswaarden voor dinoseb en DNOC vermeld. Voor dinoterb is de afgeleide indicatieve MTR-waarde weergegeven. Ter vergelijking zijn ook de huidige detektielgrenzen vermeld.

Tabel 6.9: De grenswaarden uit MilBoWa en afgeleide indicatieve MTR voor dinoseb, dinoterb en DNOC en de huidige detektielgrenzen.

component	grenswaarde MilBoWa (µg/l)	indicatieve MTR (µg/l)	detektielgrens (µg/l)
dinoseb	0,02	-	0,01
dinoterb	n.v.t.	0,0034	0,01
DNOC	0,3		0,01

Voor dinoterb ligt de detektielimit hoger dan de indicatieve MTR-waarde.

### 6.3 Humane toxiciteit

#### Blootstelling

Verontreinigingen in het aquatisch milieu (waterbodem, water) kunnen gevaren opleveren voor de volksgezondheid. Deze gevaren kunnen ontstaan door direkt en/of indirekt contact met deze verontreinigingen. In principe kan opname van verontreinigingen bij de mens plaatsvinden via ingestie (via de mond), dermaal contact (via de huid) en inhalatie (via de longen). Inhalatie van fenolherbiciden zal van ondergeschikt belang zijn.

### **Werkingsmechanisme**

De basis van de toxiciteit van de fenolherbiciden is een ont koppeling van de oxydatieve fosforylering in de cel waardoor de vorming van energierijke fosfaten wordt onderdrukt. De energie van het oxydatieve metabolisme komt dan vrij als warmte. De warmteproductie kan daarbij de capaciteit van het lichaam tot warmte-afgifte zodanig overtreffen dat zelfs dodelijke hyperthermie kan ontstaan. De eerste symptomen zijn toename van de metabolische activiteit, toename van het zuurstofverbruik en het stijgen van de temperatuur (Compendium voor de arts, 1986; Sittig, 1981).

Het belangrijkste eindproduct van DNOC-metabolisme is geconjugeerd 6-acetamido-4-nitro-o-cresol. Naast het bloed wordt DNOC voornamelijk gebonden aan serumproteïnen.

Andere belangrijke interne opslagplaatsen zijn beenmerg en vetweefsels (De Bruin, 1976).

Er is geen nadere informatie beschikbaar over de gevormde metabolieten en over de werking van de afzonderlijke fenolherbiciden.

### **Effekten**

De acute toxiciteit van fenolherbiciden is matig. Orale LD<sub>50</sub>-waarden voor ratten variëren van 25 mg/kg lichaamsgewicht tot 1800 mg/kg lichaamsgewicht. Voor DNOC geldt dat bij de mens 1 mg/kg lichaamsgewicht een lichte en 30 mg/kg lichaamsgewicht een ernstige vergiftiging kan veroorzaken. Na blootstelling aan fenolherbiciden kunnen effecten optreden als: zweten, dorst, vermoeidheid, hoofdpijn, misselijkheid en zelfs coma en lever- en nierbeschadiging. DNOC wordt geaccumuleerd in het menselijk lichaam, zodat vergiftigingen na enige dagen nog kunnen optreden (Compendium voor de arts, 1980). Fenolherbiciden zijn irriterend voor ogen en huid. Dinoseb is verder tumor inducerend en teratogeen (Sax, 1989).

### **Gezondheidskundige gevaarsbeoordeling voor de mens; blootstelling aan verontreinigde waterbodems**

BKH (1991) heeft een studie uitgevoerd naar de gezondheidskundige gevaren voor de risico-groep recreanten bij potentiële blootstelling aan verontreinigingen in de waterbodem en/of water. Omdat kinderen de gevoeligste risicogroep vormen, zijn recreërende kinderen als uitgangspunt gekozen voor het afleiden van een humaan-toxicologisch onderbouwde advieswaarde (HTOA-waarde) voor verontreinigingen in de waterbodem. Boven deze waarde kunnen nadelige gezondheidseffecten worden verwacht (HTOA-waarden waarbij sprake is van "ernstig risico"). In bijlage 8 staat de gevaarsbeoordelingsmethode beschreven.

De HTOA-waarde voor dinoseb is bepaald op 4 mg/kg d.s. Deze waarde heeft slechts een indicatieve betekenis, omdat de gevaarsbeoordelingsmethode onzekerheden bevat. Deze onzekerheden zijn terug te voeren op zowel het blootstellingsmodel, dat is gebaseerd op diverse aannamen, als op de ADI-waarden, die ook enige onzekerheden bevatten. Bij overschrijding van de algemeen geldende HTOA-waarden dient het aktuele blootstellingsgevaar te worden bepaald. Dit betekent dat de daadwerkelijke blootstelling op de desbetreffende lokatie moet worden bepaald op basis waarvan gezondheidskundige gevaren kunnen worden ingeschat.

Toetsing van de HTOA-waarde aan de gemeten concentratie dinoseb in sediment (tabel 5.4 hoofdstuk 5) toont aan dat de HTOA-waarde niet overschreden wordt. De gemeten concentratie in het sediment ligt beneden de detektiegrens van 0,1 mg/kg d.s. Dit betekent een verwaarloosbaar gezondheidsrisico bij blootstelling aan dit sediment.

#### 6.4 Effekten op de gebruiksfuncties van watersystemen

Voor watersystemen zijn diverse gebruiksfuncties te onderscheiden, zoals landbouw, visserij, drinkwatervoorziening, natuur, landschap en recreatie. Elke gebruiksfunctie stelt eisen aan de kwaliteit van het watersysteem. Deze kwaliteit kan worden afgemeten aan normen die voor de verschillende functies van watersystemen zijn opgesteld.

Alleen voor water bestemd voor de bereiding van drinkwater gelden normen voor fenolherbiciden. De som-pesticiden mogen niet voorkomen in concentraties hoger dan 0,5 µg/l. De afzonderlijke fenolherbiciden mogen niet in concentraties hoger dan 0,1 µg/l voorkomen. Uit de meetgegevens blijkt dat diverse malen deze normen zijn overschreden. Het betreffende water zou niet direkt meer voor de bereiding van drinkwater kunnen worden gebruikt. Hiertoe zijn extra zuiveringsstappen noodzakelijk.

#### 6.5 Samenvatting en conclusies

De toxische werking van de fenolherbiciden berust op een ont koppeling van de oxydatieve fosforylering in de cel. Hierdoor wordt de vorming van energierijke fosfaten onderdrukt.

##### *Zoet aquatisch milieu*

Acute toxiciteitsgegevens voor waterorganismen zijn beschikbaar voor twee soortengroepen (kreeftachtigen en vissen) per stof. Op grond van deze gegevens kunnen de fenolherbiciden geklassificeerd worden als zeer toxisch.

Chronische toxiciteitsgegevens zijn slechts voor dinoterb en DNOC beschikbaar. Op grond van deze NOEC-waarden kunnen dinoterb en DNOC geklassificeerd worden als weinig tot zeer weinig toxisch.

Acute toxiciteitsgegevens voor waterbodemorganismen zijn beschikbaar voor dinoseb en DNOC. Deze fenolherbiciden kunnen als zeer toxisch geklassificeerd worden voor insecten en matig toxisch voor wormen.

Chronische toxiciteitsgegevens voor waterbodemorganismen ontbreken voor dinoseb en dinoterb. Voor DNOC is er één waarde beschikbaar voor insecten. Op grond van deze waarde is DNOC zeer weinig toxisch.

Toetsing van de toxiciteitsgegevens aan gemeten concentraties in het zoete oppervlaktewater is mogelijk. Uit deze toetsing blijkt dat bij de hoogst gemeten concentraties voor dinoseb en dinoterb de risico's groot zijn voor kreeftachtigen en vissen respectievelijk vissen. Voor dinoterb en DNOC zijn op grond van de beschikbare maximaal geme-



ten concentraties in het zoete water, de risico's op effecten klein voor minimaal één van de drie groepen organismen.

#### *Zout aquatisch milieu*

Toxiciteitsgegevens voor zoutwaterorganismen zijn beschikbaar voor dinoseb. Voor dinoterb en DNOC zijn geen gegevens aanwezig. Dinoseb is acuut zeer toxisch voor kreeftachtigen en matig toxisch voor insecten in een zout aquatisch milieu. Dinoseb is tevens matig toxisch voor vissen in zout aquatisch milieu.

Uit toetsing van de toxiciteitsgegevens aan gemeten concentraties in de Noordzee en Waddenzee blijkt dat bij de gemeten concentraties de risico's op effecten van dinoseb klein zijn.

Voor vissen is daar bij de gemeten concentraties een risico op chronische effecten aanwezig.

#### *Humane toxiciteit*

De fenolherbiciden zijn acuut oraal matig toxisch.

Een HTOA-waarde voor blootstelling aan verontreinigde waterbodems is opgesteld voor dinoseb (4 mg/kg d.s.). Boven deze waarde kunnen nadelige gezondheidseffecten worden verwacht.

Uit toetsing van gemeten gehalten in waterbodems aan deze HTOA-waarde blijkt dat hier geen nadelige effecten verwacht hoeven te worden.

#### *Gebruiksfuncties*

Op de fenolherbiciden is een drinkwaternorm van toepassing. De concentraties afzonderlijke bestrijdingsmiddelen in water bestemd voor drinkwater, mogen niet hoger zijn dan 0,1 µg/l. Gezamenlijk mogen zij niet meer bedragen dan 0,5 µg/l. Uit de meetgegevens blijkt dat diverse malen deze normen zijn overschreden. Het betreffende water zou niet direkt meer voor de bereiding van drinkwater kunnen worden gebruikt. Hiertoe zijn extra zuiveringsstappen noodzakelijk.

## **6.6 Literatuur**

### **Aquatox**

Inventary of Environmental Data for 455 Substances, BKH Adviesbureau, 1989.

### **Baier, C.**

DVWK, Datensammlung zur Abschätzung des Gefährdungspotentials von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen für Gewässer, 1985.

### **Beek, M.A.**

Het maximaal toelaatbaar risiconiveau (MTR). Uitgangspunten en berekeningsmethode. RIZA, werkdocument nr. 93.105X, AOCE 930-6, 1993.

### **BKH Adviesbureau**

Inventarisatie bestrijdingsmiddelen I en II: carbamaten, dithiocarbamaten, fenolherbiciden en organofosforinsecticiden, 1992.

### **BKH Adviesbureau**

Risico's van verontreinigde waterbodems voor de mens, deelstudie 1, recreanten, 1991.

### **Bruin, A. de**

Biochemical toxicology of environmental agents, Elsevier, Amsterdam, 1976.

### **Canadian Water Quality Guidelines**

Canadian Council of Resource and Environment Ministers, Ontario, 1987.

### **Compendium voor de arts**

Vergiftiging door bestrijdingsmiddelen, Staatsuitgeverij, Den Haag, 1986.

#### DBW/RIZA

Kansen voor Waterorganismen. Een ecotoxicologische onderbouwing voor kwaliteitsdoelstelling voor water en waterbodembodem, RIZA nota's nr. 89.016a en b, 1989.

#### Derde Nota Waterhuishouding

Water voor nu en later. Vergaderjaar 1988-1989, 21 250 nrs. 1-2, 's-Gravenhage, 1989.

#### EC

Environmental legislation 1967-1987, vol. 4 water, document nr. XI/989/87, 1987.

#### Geiger, D.L.

Acute Toxicities of Organic Chemicals to Fathead Minnows (*Pimephales promelas*), Vol. I-IV, 1988.

#### IRPTC

IRPTC Data Profiles on: Non - LD50's, Vol. I-IV, 1986.

#### Johnson, W.W.

Handbook of Acute Toxicity of Chemicals to Fish and Aquatic Invertebrates, U.S. Depart. of Fish & Wildlife Service., Res. Publ. 137, 1980.

#### Lorz, H.W., S.W. Glenn, R.H. Williams, C.M. Kunkel, L.A. Norris en B.R. Loper

Effects of selected herbicides on smolting of coho salmon. Ecol. Res. Series US EPA june 1979. EPA, Corvallis, Oregon, 1979.

#### Luttik, R. en J. Linders

Milieufiche dinoseb. Adviesrapport 88/678801/065, 1988a.

#### Luttik, R. en J. Linders

Milieufiche dinoterb. Adviesrapport 88/678801/066 (definieive versie), 1988b.

#### Luttik, R. en J. Linders

Milieufiche DNOC. Adviesrapport 88/678801/064, 1990.

#### Mayer, F.L.

Manual of Acute Toxicity: Interpretation and Data Base for 410 Chemicals and 66 Species of Freshwater Animals, 1986.

#### McLeese, D.W.

Fish. Res. Bd. Can. Rep. Ser. 1384, 1976.

#### Nauen, C.E.

Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products, FAO Fisheries Circular No. 764. (FAO, Rome, 1983), 1983.

#### Nikunen, E.

Environmental Properties of Chemicals, Government Printing Centre, 1990.

#### RIVM

Canton, J.H. Inhaalmanoeuvre oude bestrijdingsmiddelen: een integratie, rapport nr. 678801001, 1990a.

#### RIVM

Meent, D. v.d. Streven naar waarden, rapport nr. 670101001, 1990b.

#### RIVM

Vermeire, T.G. Voorstel voor de humaan-toxicologische onderbouwing van C-(toetsings)waarden, rapport nr. 725201005, 1991.

#### Sax, N.I.

Dangerous properties of Industrial Materials, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

#### Sittig, M.

Handbook of toxic and hazardous chemicals, Noyes Publications, New Jersey, 1981.

#### Staarink, T.

Het Contaminantenboekje, Een overzicht van stoffen die drink- en eetwaren verontreinigen, 1987.

#### Steenwijk, J.M. van, J.M. Lourens, J.H. van Meerendonk, A.J.W. Phernambucq en H.L.

#### Barreveld

Speuren naar Sporen I. Verkennend onderzoek naar milieuschadelijke stoffen in de zoete en zoute watersystemen van Nederland. Metingen 1990-1992. RIZA nota nr. 92.057, DGW rapport nr. 92.40, 1992.

#### Straalen, N. van

Oecotoxicologie, Vakgroep Oecologie en Oecotoxicologie, Faculteit Biologie der Vrije Universiteit Amsterdam, 1988.

#### Voronkin, A.S.

Eksp. Vodn. Toksikol., 5, 169-178, 1973.

#### VROM

Stoffen en Normen, Overzicht en achtergrond van belangrijke stoffen en normen in het milieubeleid, 1990.

#### Worthing, C.R.

The Pesticide Manual, The British Crop Protection Council, 8th edition, 1987.

**Zeewaardig**

Afleiding van risiconiveaus voor microverontreinigingen in Noordzee en Waddenzee.  
Publicatiereeks gebiedsgericht beleid, nr. 1992/2, Ministerie van VROM, 1992.



## **7 Beleidsoverzicht**

### **7.1 Nationaal milieubeleid**

De fenolherbiciden worden als bestrijdingsmiddel gebruikt. Naast algemeen milieubeleid en waterkwaliteitsbeleid is vooral het landbouwbeleid van toepassing op bestrijdingsmiddelen. In deze paragraaf wordt ingegaan op de beleidsdoelstellingen en de manieren waarop zij bereikt moeten worden, zoals beschreven in de verschillende beleidsdocumenten. Voor een meer uitvoerige uiteenzetting van doelstellingen en uitvoering wordt verwezen naar de betreffende beleidsdocumenten.

#### **7.1.1 Algemeen milieubeleid**

Het algemeen milieubeleid wordt beschreven in het Nationaal Milieubeleidsplan (NMP, 1989). Uitgangspunt is het streven naar een duurzame ontwikkeling. Met betrekking tot de verspreiding van bestrijdingsmiddelen wordt de doelstelling omschreven als:

"Realiseren van structurele maatregelen om het gebruik van bestrijdingsmiddelen terug te dringen."

In het Meerjarenplan Gewasbescherming (MJP-G, 1991) wordt een aantal beleidslijnen uiteengezet hoe deze verbruiksvermindering structureel tot stand gebracht kan worden (zie de volgende paragraaf).

#### **7.1.2 Waterkwaliteitsbeleid**

Het waterkwaliteitsbeleid wordt weergegeven in de derde Nota waterhuishouding (NW3, 1989). In deze nota worden de hoofdlijnen van het beleid voor de landelijke waterhuishouding aangegeven. Recentelijk is daarnaast de ontwerp Evaluatienota Water (ENW, 1993) verschenen. In de ontwerp ENW wordt het integrale waterbeleid dat in de NW3 is gepresenteerd, geëvalueerd en waar nodig verduidelijkt. Voorts worden aanvullende maatregelen geformuleerd om de realisering van de doelstellingen van de derde Nota te bevorderen.

Met betrekking tot organische microverontreinigingen (waaronder bestrijdingsmiddelen) is het einddoel dat de emissies naar grond- en oppervlaktewater verminderd worden in de orde van 90 %. Hiertoe worden in NW3 verschillende maatregelen aangegeven. Voor de fenolherbiciden zijn de volgende maatregelen relevant:

- onderzoek naar en stimuleren van toepassing schone-technologie door industrie;

- intensivering vergunningverlening door regelmatige herziening van de lozingsvergunningen van grote lozers; intensivering handhaving;
- verminderen emissies van bestrijdingsmiddelen naar grond- en oppervlaktewater door:
  - \* verbod van voor de bodem (grondwater) en voor het aquatische milieu zeer schadelijke stoffen;
  - \* beperkingen van toepassingen en toegelaten doseringen;
  - \* intensiveren van het onderzoek naar belasting en verspreiding van bestrijdingsmiddelen in het aquatische milieu. Dit wordt uitgewerkt in het MJP-G.
- verminderen atmosferische depositie door verscherpt luchtemissiebeleid;
- bevorderen saneringen in het buitenland via internationaal overleg;
- verminderen van de toegelaten vracht aan organische microverontreinigingen die met baggerspecie in zee wordt verspreid.

Omdat in de ENW is geconstateerd dat de diffuse emissies van verontreinigende stoffen naar oppervlaktewater verantwoordelijk blijken te zijn voor vrijwel alle gevallen waarin de reductiedoelstellingen voor 1995 niet gehaald dreigen te worden, zijn in de ENW aanvullende maatregelen gegeven. Voor de groep bestrijdingsmiddelen zijn dit:

- in het kader van het MJP-G wordt het actieplan emissiebeperking naar oppervlaktewater voorbereid. Hierin wordt een belangrijke rol aan de toepassing van de Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren (WVO) toebedacht in het beperken van de emissies uit de landbouw. In CUWVO-verband worden vanuit de optiek van het waterbeheer de problemen ten gevolge van de toepassing van bestrijdingsmiddelen voor de verschillende teelten geïnventariseerd. Op basis van deze inventarisatie zullen maatregelen worden uitgewerkt;
- uiterlijk per 1 januari 1995 zal emissiebeperking voor bestrijdingsmiddelen worden gereguleerd via een AMvB algemene regels voor lozingen uit glastuinbouwbedrijven;
- het landbouwbedrijfsleven dient een adequaat inzamel- en verwerkingscircuit voor restanten spuitvloeistoffen, spoelwater en restanten dompelbaden op te zetten. Het op basis van WVO verbieden of reguleren van de lozingen uit spoel- en vulplaatsen kan bijdragen aan het tot stand komen van dit circuit. De lozingen van de verwerkingsinstallaties zullen via de WVO gereguleerd worden.

In verband met verbetering/uniformering van het onderzoek naar belasting en verspreiding van bestrijdingsmiddelen in het aquatisch milieu, heeft CUWVO een lijst opgesteld met 23 bestrijdingsmiddelen, waaronder de fenolherbiciden dinoseb en DNOC. Aanbevolen wordt deze regelmatig te onderzoeken in oppervlaktewater.

De fenolherbiciden dinoseb en DNOC staan ook op de I-lijst van de NW3. Voorgesteld wordt deze stoffen incidenteel te inventariseren. In het verkennend I-lijst-onderzoek "Speuren naar Sporen" wordt hieraan inmiddels invulling gegeven (Van Steenwijk et al., 1992; Van Meeren-donk et al., 1993).

Naar aanleiding van de zeer lage indicatieve MTR voor dinoterb (zie hoofdstuk 6: Toxiciteit in aquatisch milieu), wordt in dit kader aanbevolen ook dinoterb op de I-lijst te plaatsen.

### 7.1.3 Landbouw- en gewasbeschermingsbeleid

#### Struktuurnota Landbouw

In de Struktuurnota Landbouw (SNL) wordt het beleid ten aanzien van de ontwikkeling van landbouw en het gebruik van bestrijdingsmiddelen aangegeven, mede op basis van de milieudoelstellingen die in het NMP geformuleerd zijn. Als specifieke doelstelling voor de toepassing van bestrijdingsmiddelen wordt een reductie van het verbruik met 50 % in het jaar 2000 nagestreefd. Bovendien zullen in het jaar 2000 geen toepassingen van middelen meer zijn toegelaten die vanuit milieuoogpunt als onaanvaardbaar schadelijk worden aangemerkt. In 1994 zullen de met betrekking tot uitspoeling belangrijkste middelen stapsgewijs moeten zijn gesaneerd (overeenkomstig het NMP). Met het bedrijfsleven wordt onderhandeld over het opstellen van plannen om in het jaar 2000 het gebruik van grondontsmettingsmiddelen met 80 tot 90 % te reduceren ten opzichte van 1985. Nadere uitwerking van deze doelstellingen vindt plaats in het MJP-G.

#### Meerjarenplan Gewasbescherming (MJP-G)

In het MJP-G (1991) worden de nationale beleidsdoelstellingen op het gebied van bestrijdingsmiddelen geschetst en nader vormgegeven. De beleidsstrategie voor bestrijdingsmiddelen wordt in drie hoofdlijnen samengevat:

1. vermindering afhankelijkheid van bestrijdingsmiddelen;
2. vermindering verbruik van bestrijdingsmiddelen;
3. vermindering emissies van bestrijdingsmiddelen.

#### Ad 1 en 2: vermindering afhankelijkheid en verbruik

Een vermindering van de afhankelijkheid en een vermindering in het verbruik van bestrijdingsmiddelen hangen nauw met elkaar samen. Gemiddeld over alle sectoren moet in 1995 een verbruiksreductie van bestrijdingsmiddelen gerealiseerd zijn van ongeveer 37 % van het huidige gebruik, oplopend tot circa 56 % in het jaar 2000. In onderstaande tabel (7.1) worden de berekende taakstellingen voor de verschillende categorieën bestrijdingsmiddelen weergegeven. Voor de fenolherbiciden worden verbruiksredukties van 28 % in 1995 tot 40 % in het jaar 2000 beoogd.

Tabel 7.1: Berekende taakstellingen voor reducties in het gebruik van bestrijdingsmiddelen (MJP-G, 1991).

categorie	reductie in 1995 (%)	reductie in 2000 (%)
grondontsmettingsmiddelen	45	68
grondbehandelingsmiddelen	28	42
herbiciden	28	40
insecticiden, fungiciden + overige	25	39

### Ad 3: vermindering van de emissies

De emissie van bestrijdingsmiddelen naar het milieu is te hoog. Met name de belasting van oppervlaktewater en grondwater is zorgelijk en heeft in het MJP-G prioriteit gekregen.

#### *Emissie naar het grondwater*

In 1995 moet al een aanzienlijke reductie van de emissie naar grondwater zijn bereikt. In 2000 zal deze emissie nog slechts enkele procenten van de huidige mogen bedragen. Dit zal moeten plaatsvinden door een stofgerichte aanpak en door een afname van het gebruik. Met behulp van rekenmodellen zullen alle bestrijdingsmiddelen worden getoetst op de mate van uitspoeling. Vóór 1994 zullen de meest bezwaarlijke middelen moeten worden gesaneerd (zie ook tabel 7.2).

#### *Emissie naar het oppervlaktewater*

Over alle sectoren wordt in 1995 een reductie van de emissie naar het oppervlaktewater nagestreefd van 70 à 80 % ten opzichte van de huidige emissie, oplopend tot meer dan 90 % reductie in 2000. Voor elke teeltsector wordt aangegeven hoe deze doelstellingen moeten worden bereikt.

#### *Stofgerichte aanpak in het toelatingsbeleid*

In het MJP-G wordt een groot aantal prioritair te saneren stoffen aangewezen. *Sanering* houdt in dat middelen of toepassingen van middelen die niet voldoen aan de operationele milieukriteria (uitspoeling, aquatische toxiciteit en persistentie), in principe zullen worden verboden op een zo kort mogelijke termijn, met in achtnaam van de daartoe in de Bestrijdingsmiddelenwet in 1962 aangegeven (CTB)-procedure. Als voor bepaalde toepassingen geen geschikt alternatief voorhanden is, of als een verbod zou resulteren in aanzienlijke verslechtering van de arbeidsomstandigheden, kan bij wijze van uitzondering de toelating, onder stringente voorwaarden tot uiterlijk het jaar 2000 worden gehandhaafd (MJP-G, 1991).

Milieukritische toepassingen van dinoterb die het milieukriterium aquatische toxiciteit overschrijden, dienen vóór 1995 gesaneerd te worden. Het betreft in dit geval toepassingen waarbij in één of meer teelten de acute toxiciteitsgrens van 0,1 LC<sub>50</sub>-vis, danwel L(E)C<sub>50</sub>-alg of kreeftachtige overschreden wordt. De noodzaak van de sanering vóór 1995 wordt ondersteund door de meetcijfers (tabel 5.1b). Hieruit blijkt namelijk dat overschrijdingen van 0,1 LC<sub>50</sub>-vis (dit is 0,34 µg/l) zijn waargenomen.

Milieukritische toepassingen van DNOC die het milieukriterium uitspoeling overschrijden, dienen vóór 2000 gesaneerd te worden. Voor zowel dinoterb als DNOC zijn vliegtuigtoepassingen verboden.

In tabel 7.2 wordt aangegeven op welke nationale brongerichte stoffenlijsten dinoterb en DNOC voorkomen. Omdat dinoseb sinds 1990 niet meer is toegelaten, is deze stof niet in onderstaande tabel opgenomen.



Tabel 7.2: De fenolherbiciden dinoterb en DNOC op verschillende nationale brongerichte stoffenlijsten.

component	MJP-G			grondwaterbescher- mingsgebieden	
	uitsp.	aq.tox.	pers.	verbod	beperkt verbod
dinoterb	-	A	-	-	-
DNOC	B	-	-	-	X <sup>1</sup>

**Toelichting bij de tabel:**

- MJP-G

Voorlopige lijst van met voorrang te saneren bestrijdingsmiddelen waarbij gestreefd wordt naar een emissiereductie zoals aangegeven in het MJP-G;

uitsp. = uitspoeling

aq.tox. = aquatische toxiciteit

pers. = persistentie

A = met voorrang te saneren (eerste fase vóór 1995)

B = te saneren vóór 2000;

- grondwaterbeschermingsgebieden

Lijst toepassing van bestrijdingsmiddelen in grondwaterbeschermingsgebieden. Er zijn bestrijdingsmiddelen met een verbod in deze gebieden; daarnaast zijn er bestrijdingsmiddelen met een beperkt verbod voor grondwaterbeschermingsgebieden.

1 Voor DNOC is het gebruik niet toegestaan gedurende de periode 1 oktober tot 1 april.

## 7.2 Internationaal milieubeleid

In internationale kaders wordt weinig specifieke aandacht aan de fenolherbiciden geschonken. Dinoseb en DNOC staan op de NAP-lijst annex 1D, zie tabel 7.3.

Tabel 7.3: Voorkomen van fenolherbiciden op internationale stoffenlijsten (juni 1993).

component	EG-132	IRC	RAP	NAP	
				annex 1A	annex 1D
dinoseb	-	-	-	-	X
dinoterb	-	-	-	-	-
DNOC	-	-	-	-	X

**Toelichting bij de afkortingen in de tabel:**

EG-132: lijst van 132 potentiële zwarte-lijststoffen, waarvoor in nationaal beleid gestreefd wordt naar beëindiging van de verontreiniging door middel van sanering aan de bron met de best bestaande technieken;

IRC: werkljst van 83 stoffen waarvoor de Rijnoverstaten streven naar beëindiging van de verontreiniging van de Rijn op basis van toepassing van de best beschikbare technieken;

RAP: lijst van stoffen waarvoor programma's opgesteld worden om de emissies in het Rijnstroomgebied te reduceren met 'de stand der techniek'; gestreefd wordt naar 50 % emissiereductie in 1995 ten opzichte van 1985;

NAP: lijst van stoffen waarvoor de Noordzee-landen tijdens de 3e Noordzeeconferentie specifieke afspraken hebben gemaakt. Voor lijst annex 1A geldt een reductiedoelstelling van minimaal 50 %. De lijst annex 1D wordt gebruikt voor de verdere ontwikkeling van nationale lijsten met prioritaire stoffen. Bovendien is overeen gekomen dat de EG-Commissie deze stoffen zal toetsen in haar stoffenbeoordelingssystemen, hetgeen kan leiden tot toevoegingen aan annex 1A.

Opname van dinoseb en DNOC op de NAP-lijst annex 1D kan tot gevolg hebben dat er in internationale kaders aandacht wordt gegeven aan emissiereductie. Dit kan dan ook een positief effect hebben op de grensoverschrijdende emissies naar Nederland (via grote rivieren). In Noordzeeverband wordt een harmonisatie van reductiemaatregelen in de landbouw voorbereid.

Voor een overzicht van de toegelaten fenolherbiciden in Europa zie tabel 3.7 (hoofdstuk 3). Dinoseb is in Duitsland, België en Frankrijk niet toegelaten. Dinoterb is in Frankrijk wel toegelaten, in België en Duitsland is het verboden. DNOC is toegelaten in België en Frankrijk, niet in Duitsland.

### **Overige ontwikkelingen**

Op 15 juli 1991 is de Europese Richtlijn 91/414/EEG aangenomen inzake het op de markt brengen van gewasbeschermingsmiddelen. Deze richtlijn regelt onder meer het erkennen en toelaten van elders in Europa toegelaten middelen. In 1992 zijn nadere regels (zogenaamde uniform principles) ter verdere uitvoering van de EG-richtlijn voorbereid. In de conceptversie wordt voor het criterium "effecten op water-organismen" een blootstellingscoëfficiënt (PEC/NEC-ratio) voor acute toxiciteit voor vis en *Daphnia*  $> 0,01$  en voor chronische toxiciteit  $> 0,1$  gehanteerd. De discussie over deze uniform principles is momenteel nog niet geheel afgerond. Het is daarmee dus nog niet duidelijk welke gevolgen deze richtlijn zal hebben op de effectiviteit van de huidige aanscherping van het nationale toelatingsbeleid. Enerzijds is het mogelijk dat momenteel toegelaten bestrijdingsmiddelen in de toekomst moeten worden verboden. Anderzijds is het niet ondenkbaar dat inmiddels verboden bestrijdingsmiddelen weer worden toegelaten.

### **Waterkwaliteitsbeleid**

De Europese richtlijn 80/778/EEG heeft betrekking heeft op de eisen waaraan de kwaliteit van drinkwater en water dat bestemd is voor de bereiding van drinkwater, moeten voldoen. Uitgangspunt is dat bestrijdingsmiddelen niet in dit water aanwezig horen te zijn. In de richtlijn wordt bepaald dat in de lidstaten voor onder andere bestrijdingsmiddelen en aanverwante producten gehalten in het drinkwater niet hoger mogen zijn dan  $0,1 \mu\text{g/l}$  voor één afzonderlijke stof, respectievelijk  $0,5 \mu\text{g/l}$  voor het totaal van bestrijdingsmiddelen. In Nederland is in 1984 wettelijke uitvoering gegeven aan deze richtlijn, in Duitsland en België in 1989.

## **7.3 Juridisch kader**

Om schadelijke milieu-effecten voor het oppervlaktewater tegen te gaan, is het gebruik van bestrijdingsmiddelen in de land- en tuinbouw in principe op basis van een aantal wetten te reguleren. Primair is er de Bestrijdingsmiddelenwet (BMW), die bepaalt dat een middel moet worden beoordeeld op zijn neveneffecten alvorens het mag worden toegelaten. Ook stelt de BMW dat een ieder zorgvuldig met bestrijdingsmiddelen en restanten dient om te gaan. Voor lozingen van bestrijdingsmiddelen in bijvoorbeeld drainwater of condenswater via

een 'werk', is ook de Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren (WVO) van toepassing. Opslag van bestrijdingsmiddelen en de inrichting van spoelplaatsen en kassen kan via de Hinderwet aan regels gebonden worden. Voor het aspect uitspoeling kan - in sommige gevallen - de Wet Bodembescherming of de Wet op de Ruimtelijke Ordening nog instrumenten geven. Op de verwijdering van resten van bestrijdingsmiddelen kan de Wet Chemische Afvalstoffen van toepassing zijn. In verband met de inwerkingtreding van de Wet Milieubeheer (per 1 maart 1993) zijn veranderingen opgetreden. Verschillende wetten zijn of worden geleidelijk in de Wet Milieubeheer geïmplementeerd.

#### **7.4 Voortgang van het voorgenomen beleid**

De voortgang in het voorgenomen waterhuishoudkundig beleid met betrekking tot diffuse bronnen is geëvalueerd in de ENW (1993), zie paragraaf 7.1.2. Omdat blijkt dat de reductiedoelstellingen voor organische microverontreinigingen in 1995 niet gehaald dreigen te worden, zijn aanvullende maatregelen geformuleerd.

Voor bestrijdingsmiddelen in het bijzonder is het voorgenomen beleid uit het MJP geëvalueerd in de Voortgangsrapportage Meerjarenplan Gewasbescherming 1992 (Den Haag, februari 1993). Hieruit blijkt dat de meeste geplande maatregelen nog in ontwikkeling zijn.

#### **Vermindering afhankelijkheid en verbruik**

De vermindering van de afhankelijkheid komt zeer beperkt op gang. Niet-chemische alternatieven worden zeer beperkt ingezet (zie ondermeer Voortgangsrapportage MJP-G, 1993). Ook uit de (concept)rapportages van de sektorwerkgroepen komt dit beeld naar voren, terwijl uit de meetcijfers in het oppervlaktewater van de waterkwaliteitsbeheerders evenmin een structurele verbetering blijkt. De besparing op over-all inzet van middelen wordt op nihil geschat.

De volumetaakstelling voor alle bestrijdingsmiddelen samen voor 1995, voor alle sectoren (37% verbruiksreductie) zal waarschijnlijk wel worden gehaald, vooral door beperking van het gebruik van grondontsmettingsmiddelen en het "opschonen" van isomerenmengsels.

Het totaalgebruik van de groep herbiciden, waartoe ook de fenolherbiciden behoren, is sinds 1985 afgenomen. Uit tabel 3.3 (hoofdstuk 3) blijkt dat ook het totaalgebruik fenolherbiciden sinds 1985 is afgenomen, waarschijnlijk als gevolg van een gebruiksverbod op dinoseb. Uit de individuele verbruikscijfers blijkt echter dat het gebruik van dinoterb en DNOC in dit tijdsbestek is toegenomen. Hoewel dus sinds 1985 een algemene verbruiksreductie voor fenolherbiciden optreedt, zijn voor individuele fenolherbiciden gebruikstoename te constateren. In 1992 is het gebruik van DNOC weer gedaald, echter ten opzichte van het jaar 1985 (het referentiejaar uit het MJP-G) geldt nog steeds een gebruikstoename van 79 %.

#### **Vermindering emissies van bestrijdingsmiddelen**

De vermindering van emissies naar het grondwater ("een aanzienlijke reductie") en het oppervlaktewater (70 à 80 %) moeten onder meer tot

stand komen door algemene emissiereducerende maatregelen en door een stofgerichte aanpak in het toelatingsbeleid.

Met de implementatie van het algemene emissiereductiebeleid zijn momenteel nog geen duidelijke resultaten bereikt. Het onderzoek naar emissie-arme toedieningstechnieken verloopt traag, implementatie in de praktijk laat op zich wachten. Periodieke controle op spuitapparatuur is nog steeds op basis van vrijwilligheid. Hiertoe is een landbouwschapsverordening in voorbereiding. Voor de verwerking van spuitrestanten is ook een landbouwschapsverordening in voorbereiding per 1993. Ten aanzien van doorvoering van spuitvrije zones bestaan nog geen concrete voornemens.

Op basis van de zogenaamde milieukriteria aquatische toxiciteit, uitspoeling en persistentie zouden milieukritische toepassingen van een groot aantal bestrijdingsmiddelen verboden moeten worden (zie paragraaf 7.1.3). Voor de milieukriteria *uitspoeling* en *persistentie* ontbreekt momenteel echter de juiste wettelijke basis binnen de BMW. Deze zal daarop moeten worden aangepast. Hoewel aanpassingen in de wetgeving in een vergevorderd stadium verkeren, wordt door de rijksoverheid de oplossing vooral gezocht in *overleg* en *vrijwillige medewerking* van het landbouwbedrijfsleven en de bestrijdingsmiddelenindustrie. Een bestuursovereenkomst (convenant) is inmiddels getekend.

In samenhang hiermee is het de bedoeling ook de sanering van milieukritische toepassingen (stofgerichte aanpak) op basis van vrijwilligheid te laten verlopen via het zogenaamde *kanalisatieprojekt*.

Op basis van het bovenstaande wordt niet verwacht dat milieukritische toepassingen van dinoterb en DNOC op korte termijn zullen worden gesaneerd.

In de Voortgangsrapportage MJP-G over 1992 wordt gesteld dat het niet zeker is of de taakstelling voor emissiereducties in 1995 (70 à 80 %) gehaald wordt.

## **7.5 Effekten van het beleid op de watersystemen; knelpunten**

### **Knelpunten tot 1995**

Door een algemene verbruiksreductie zullen de emissies van fenolherbiciden naar oppervlaktewater moeten afnemen.

Voor milieukritische toepassingen van dinoterb die het milieukriterium aquatische toxiciteit overschrijden, worden vóór 1995 nog weinig saneringen verwacht, omdat dit geheel vrijwillig moet plaatsvinden. Emissies van genoemde milieukritische toepassingen zullen hiermee nauwelijks gereduceerd worden. Mede gezien de recente gebruikstoe-namen van DNOC ten opzichte van 1985, wordt verwacht dat de toepassingen van dinoseb deels zullen worden vervangen door DNOC.

### **Dinoseb**

Gezien het gebruiksverbod van dinoseb sinds 1990, wordt verwacht dat de concentraties in de regionale wateren in de toekomst zullen afnemen. In de rijkswateren, grensoverschrijdende wateren en zoute wateren wordt ook een afname verwacht omdat dinoseb inmiddels ook in België, Duitsland en Frankrijk is verboden. Het is in dat kader opmerkelijk dat in 1992 nog incidenteel hoge concentraties dinoseb in oppervlaktewater (kanaal Gent-Terneuzen, Schaar van Ouden Doel, Schelde, Maas, Rijn) zijn aangetroffen.

Op grond van het bovenstaande zijn op korte termijn overschrijdingen van de grenswaarde niet uitgesloten. Hierbij kunnen de risico's op effecten voor kreeftachtigen en vissen groot zijn.

In grondwater kan dinoseb ook in de toekomst nog worden aangetroffen wegens een na-ijleffect. Deze stof is inmiddels in grondwater aangetroffen.

### **Dinoterb**

De emissies van dinoterb zullen in de nabije toekomst gelijk blijven of toenemen. De huidige aangetroffen concentraties in de regionale en rijkswateren kunnen zich in verhoogde mate nog enige tijd voortzetten. Hierbij kunnen de risico's voor de onderzochte soortengroepen toenemen. Omdat dinoterb in Duitsland is verboden, wordt verwacht dat de aanvoer van dinoterb via de Rijn verder zal afnemen. In de Maas is dinoterb sporadisch aangetroffen.

Dinoterb zal vooral in de regionale wateren een groter probleem vormen, mede gezien de relatief hoge risico-emissies (zie paragraaf 3.3, hoofdstuk 3). Als voorbeeld gelden de metingen van HS Rijnland (1991), waar bij de gemeten concentraties grote risico's optreden voor vissen.

### **DNOC**

Het gebruik van DNOC is sinds 1985 sterk toegenomen. Op basis van stofspecifieke saneringen zijn geen emissiereducties te verwachten, omdat bepaalde milieukritische toepassingen van DNOC op de lijst staan om pas vóór 2000 gesaneerd te worden. Momenteel worden wel verschillende gebruiksalternatieven voor DNOC ingezet, waardoor het gebruik zou kunnen afnemen. In 1992 is inderdaad een gebruiksafname geconstateerd. Echter, ten opzichte van 1985 is er nog steeds een forse gebruikstoename met 79 % gerealiseerd. Daarnaast wordt op grond van de huidige ervaringen met de gebruiksalternatieven vooralsnog geen verdere gebruiksafname van DNOC verwacht. Verwacht wordt derhalve dat de emissies van DNOC naar oppervlaktewater in de toekomst niet zullen afnemen.

Hoewel bij de huidige aangetroffen concentraties de risico's op effecten voor de onderzochte waterorganismen klein zijn, moet gevreesd worden dat deze risico's bij de huidige gebruikstoenames ook kunnen toenemen. Wegens gebruik van DNOC in België en Frankrijk kan dit worden versterkt door de aanvoer via de Maas, die in 1992 is toegenomen ten opzichte van voorgaande jaren. Daarnaast zijn de relatief hoge concentraties van DNOC in de Waddenzee een punt van zorg.

## Knelpunten na 1995

Voor de periode na 1995 is niet geheel duidelijk welke beleidsontwikkelingen zich zullen voordoen.

Enerzijds is nog onduidelijk hoeveel tijd nodig is om de doelstellingen uit het MJP-G te behalen. Een aantal positieve ontwikkelingen tekent zich momenteel af. Echter, een groter aantal maatregelen is nog steeds in een beginstadium. Verwacht wordt dat nog veel tijd nodig is om de milieukritische toepassingen te saneren.

Anderzijds zijn in internationaal kader ontwikkelingen gaande, waarvan de gevolgen nog niet te overzien zijn. Het is mogelijk dat in het kader van de harmonisatierichtlijn (zie paragraaf 7.2) bepaalde bestrijdingsmiddelen, die in Nederland zijn verboden, weer worden toegelaten. Het omgekeerde is ook mogelijk: bepaalde toegelaten bestrijdingsmiddelen moeten worden verboden.

Uitgaande van het huidige Nederlands beleid wordt verwacht dat de emissies van milieukritische toepassingen van dinoterb op de langere termijn zullen afnemen, mede in verband met de stofspecifieke saneringen. Daarnaast zullen de emissies van DNOC op de langere termijn moeten afnemen wanneer goede gebruiksalternatieven beschikbaar komen. Het is echter niet duidelijk op welke termijn dit gerealiseerd zal zijn.

Op de langere termijn kan in grondwater nog het fenolherbicide dinoseb worden aangetroffen wegens een na-ijleffect.

## 7.6 Conclusies en aanbevelingen

### Conclusies

Fenolherbiciden worden als bestrijdingsmiddelen gebruikt. In het milieubeleid, het waterkwaliteitsbeleid en het landbouwbeleid worden doelstellingen voor bestrijdingsmiddelen beschreven.

Uit de huidige inzichten blijkt dat nog veel aangekondigde maatregelen uit het MJP-G in een beginstadium verkeren. Extra inspanningen zijn nodig om de doelstellingen voor 1995 te behalen.

Een vermindering van de afhankelijkheid komt traag op gang. Een algemene verbruiksvermindering (van alle toegelaten bestrijdingsmiddelen samen) is opgetreden, vooral door een vermindering in het gebruik van grontontmettingsmiddelen. Het gebruik van de totale groep herbiciden is afgenomen.

De omzet van de groep *fenol*herbiciden is de afgelopen jaren afgenomen. Dit is waarschijnlijk veroorzaakt door een verbod op dinoseb. Echter, de omzet van de fenolherbiciden dinoterb en DNOC is toegenomen ten opzichte van 1985, het referentiejaar uit het MJP-G.

Een wezenlijke vermindering van de emissies van fenolherbiciden wordt vóór 1995 niet verwacht. De emissies van *dinoseb* zullen waarschijnlijk afnemen door een gebruiksverbod in Nederland, Duitsland,

België en Frankrijk. Op korte termijn is het voorkomen van grote risico's voor waterorganismen niet uit te sluiten. De emissies van *dinoterb* en *DNOC* kunnen gelijk blijven of toenemen. De risico's voor waterorganismen zullen hierbij niet afnemen.

Het fenolherbicide *dinoseb* zal ook in de toekomst in het grondwater aangetroffen kunnen worden wegens een na-ijleffect.

Op de langere termijn is niet duidelijk welke beleidsontwikkelingen zich zullen voordoen. Enerzijds bestaat onzekerheid over de effectivering van nationale beleidsmaatregelen. Anderzijds worden in internationaal kader ontwikkelingen verwacht die van grote invloed kunnen zijn op nationale beleidsontwikkelingen.

### **Aanbevelingen**

Gezien de sterke gebruikstoename van *DNOC* is wenselijk dat meer aandacht wordt geschonken aan het voorkomen van *DNOC* in regionale wateren.

Naar aanleiding van de afgeleide indicatieve MTR-waarde voor *dinoterb* in hoofdstuk 6 (toxiciteit in aquatisch milieu) en de huidige toename in het gebruik, wordt aanbevolen *dinoterb* op de I-lijst van de vierde Nota waterhuishouding te plaatsen.

Meer inzicht is gewenst in de gevolgen voor Nederland van de Europese harmonisatierichtlijn voor de toelating van bestrijdingsmiddelen in Europa.

## **7.7 Literatuur**

### **CUWVO**

Lijst van bestrijdingsmiddelen waarvan wordt aanbevolen deze regelmatig te onderzoeken in oppervlaktewater.

### **Derde Nota Waterhuishouding**

Water voor nu en later. Tweede Kamer, vergaderjaar 1988-1989, 21 250, nrs. 1-2, 's-Gravenhage, 1989.

### **Evaluatienota Water**

Ontwerp Evaluatienota Water 1993, aanvullende beleidsmaatregelen en financiering 1994-1998, september 1993.

### **MilBoWa**

Milieukwaliteitsdoelstellingen bodem en water. Kamerstukken II. 1990-1991. 21 990 nr. 1, 1991.

Meerendonk, J.H. van, J.M. van Steenwijk, A.J.W. Phernambucq en H.L. Barreveld Speuren naar sporen II (in voorbereiding), DGW/RIZA, 1993.

### **Meerjarenplan Gewasbescherming**

Tweede Kamer, 1990-1991, 21 667, nrs. 3-4, 's-Gravenhage, 1991.

### **Nationaal Milieubeleidsplan (NMP)**

Tweede Kamer, 1988-1989, 21137, nrs. 1-2, 's-Gravenhage, 1989.

### **Nationaal Milieubeleidsplan plus (NMP-plus)**

Tweede Kamer, 1989-1990, 21137, nr. 20, 's-Gravenhage, 1990.

### **Richtlijn 91/414/EEG**

Harmonisatierichtlijn voor de toelating van bestrijdingsmiddelen, 1991.

### **Richtlijn 75/440/EEG**

Richtlijn van de Europese Gemeenschappen van 16 juni 1975 die is bestemd voor de productie van drinkwater in de lidstaten, 1975.

**Richtlijn 80/778/EEG**

Richtlijn die betrekking heeft op de eisen waaraan de kwaliteit van drinkwater en water bestemd voor drinkwater moeten voldoen, 1980.

Steenwijk, J.M van, J.M. Lourens, J.H. van Meerendonk, A.J.W. Phernambucq, en H.L.

**Barreveld**

Speuren naar sporen I. Verkennend onderzoek naar milieuschadelijke stoffen in de zoete en zoute watersystemen van Nederland. Metingen 1990-1992. RIZA nota 92.057, DGW rapport nr. 92.040.

**Struktuurnota Landbouw**

Tweede Kamer, vergaderjaar 1989-1990, 21148, nrs. 2-3, 1990.

Voortgangsrapportage Meerjarenplan Gewasbescherming 1992

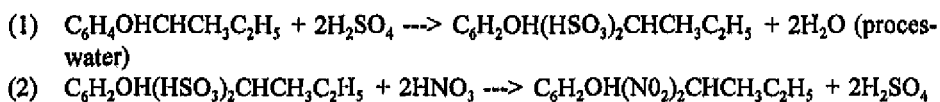
's-Gravenhage, februari 1993.



## Bijlage 1: Productieprocessen van dinoseb en dinoterb

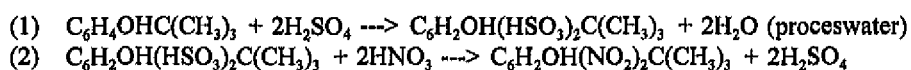
### Dinoseb

Het reactieschema voor de productie van dinoseb wordt hieronder weergegeven. De eerste produktiestap is het toevoegen van zwavelzuur aan o-sec-butylfenol, waardoor de sulfonering optreedt (1). Het disulfenol wordt vervolgens opgelost in water waaraan salpeterzuur is toegevoegd. Door de nitreringsreactie wordt vervolgens het fenolherbicide dinoseb gevormd (2), dat middels extractie wordt gewonnen.



### Dinoterb

Het reactieschema voor de productie van dinoterb wordt hierna weergegeven. De eerste produktiestap is het toevoegen van zwavelzuur aan o-iso-propylfenol, waardoor de sulfonering optreedt (1). Het disulfenol wordt vervolgens opgelost in water waaraan salpeterzuur is toegevoegd. Door de nitreringsreactie wordt vervolgens het fenolherbicide dinoterb gevormd (2), hetgeen middels extractie wordt gewonnen.



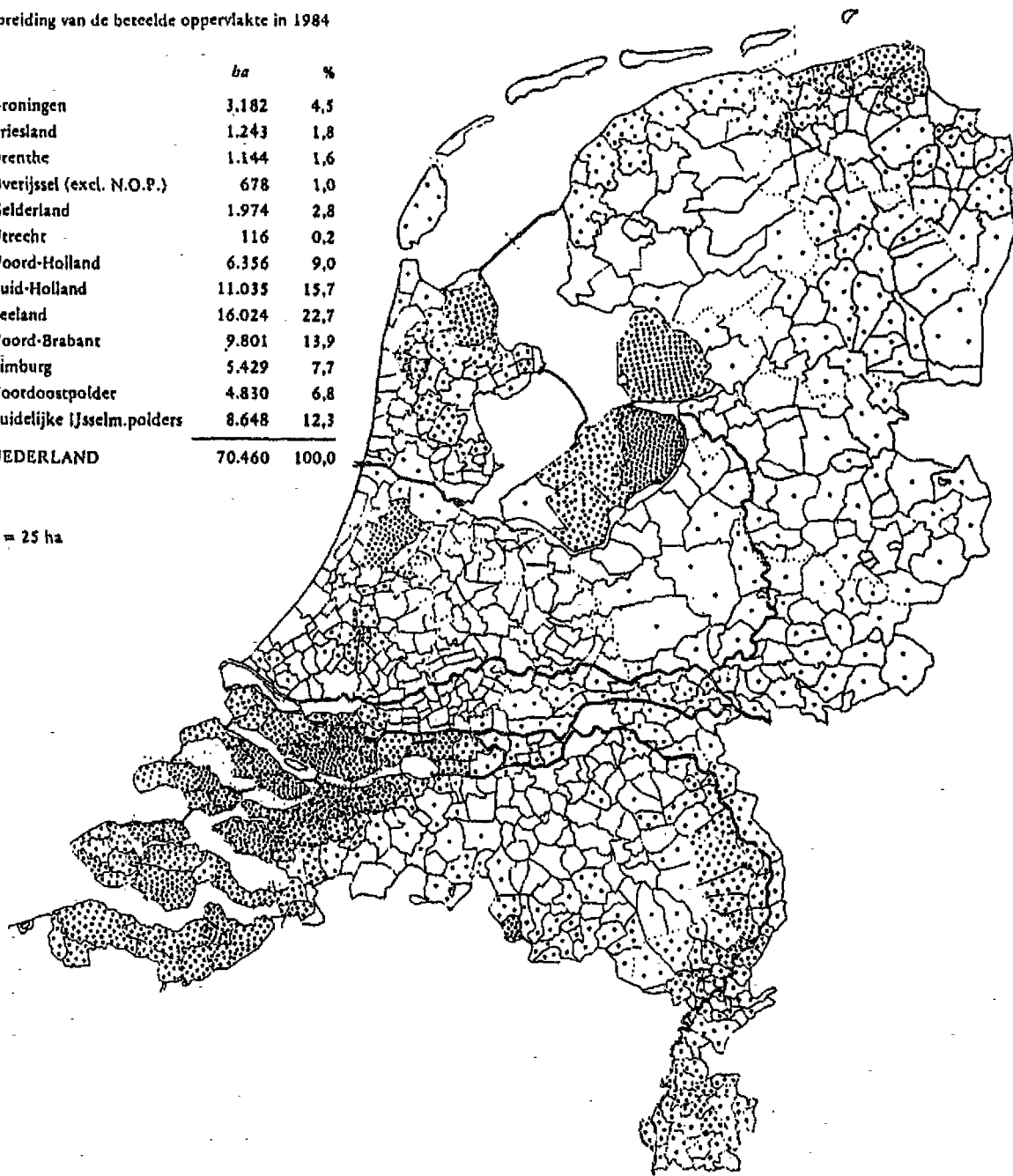
**Bijlage 2: Spreidingsoverzichten van de belangrijkste teelten  
waarin fenolherbiciden worden toegepast.**

## Consumptie-aardappelen

spreiding van de betaalde oppervlakte in 1984

	ha	%
Groningen	3.182	4,5
Friesland	1.243	1,8
Drenthe	1.144	1,6
Overijssel (excl. N.O.P.)	678	1,0
Gelderland	1.974	2,8
Utrecht	116	0,2
Noord-Holland	6.356	9,0
Zuid-Holland	11.035	15,7
Zeeland	16.024	22,7
Noord-Brabant	9.801	13,9
Limburg	5.429	7,7
Noordoostpolder	4.830	6,8
Zuidelijke IJsselm.polders	8.648	12,3
<b>NEDERLAND</b>	<b>70.460</b>	<b>100,0</b>

● = 25 ha



*Samenstelling:*

© MINISTERIE VAN LANDBOUW EN VISSERIJ  
Secretariaat Statistiek en Documentatie

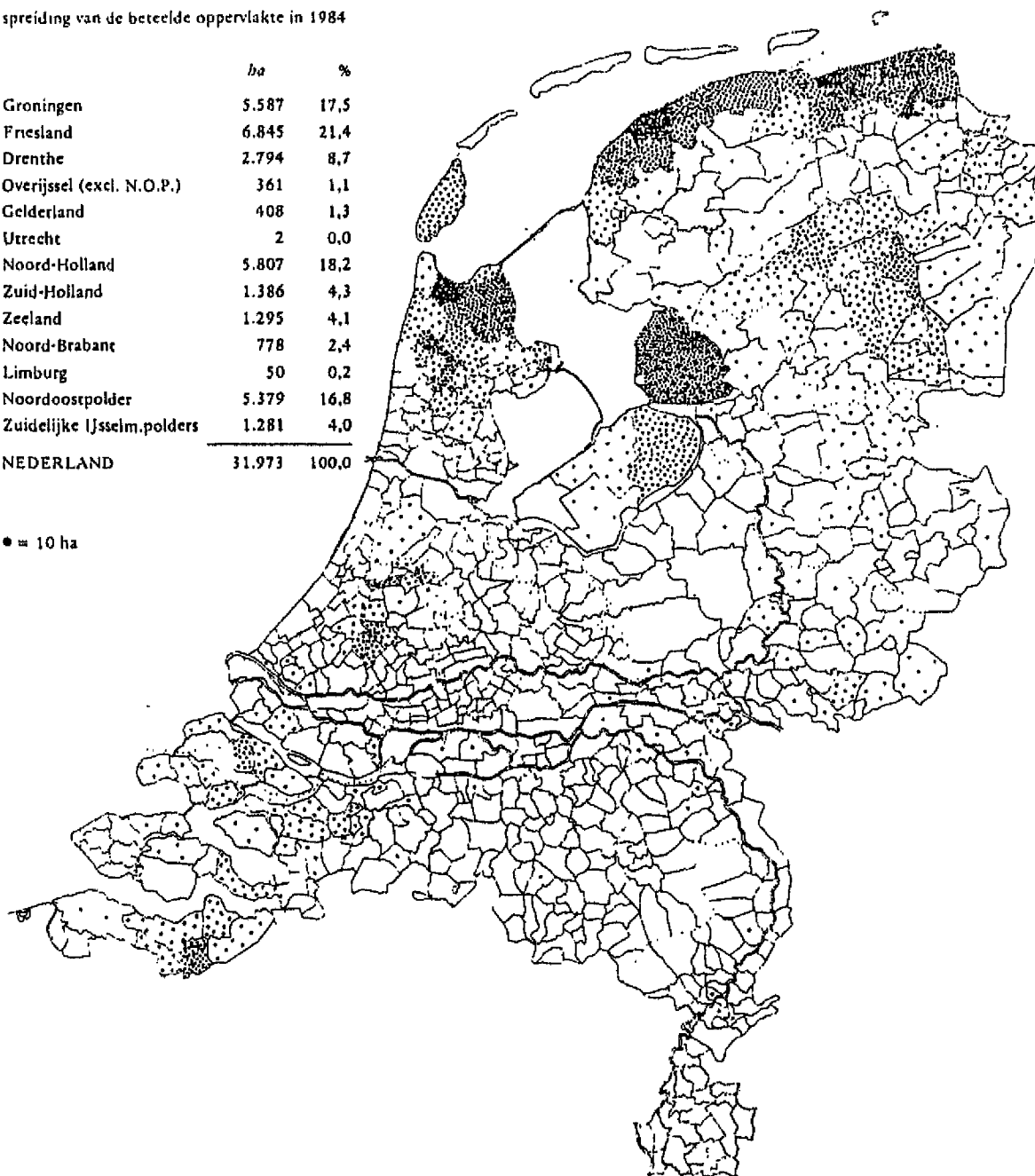
Bron: Landbouwtelling mei 1984

# Pootaardappelen

spreiding van de betaalde oppervlakte in 1984

	ha	%
Groningen	5.587	17,5
Friesland	6.845	21,4
Drenthe	2.794	8,7
Overijssel (excl. N.O.P.)	361	1,1
Gelderland	408	1,3
Utrecht	2	0,0
Noord-Holland	5.807	18,2
Zuid-Holland	1.386	4,3
Zeeland	1.295	4,1
Noord-Brabant	778	2,4
Limburg	50	0,2
Noordoostpolder	5.379	16,8
Zuidelijke IJssel.polders	1.281	4,0
<b>NEDERLAND</b>	<b>31.973</b>	<b>100,0</b>

● = 10 ha



*Samenstelling:*

© MINISTERIE VAN LANDBOUW EN VISSERIJ  
Secretariaat Statistiek en Documentatie

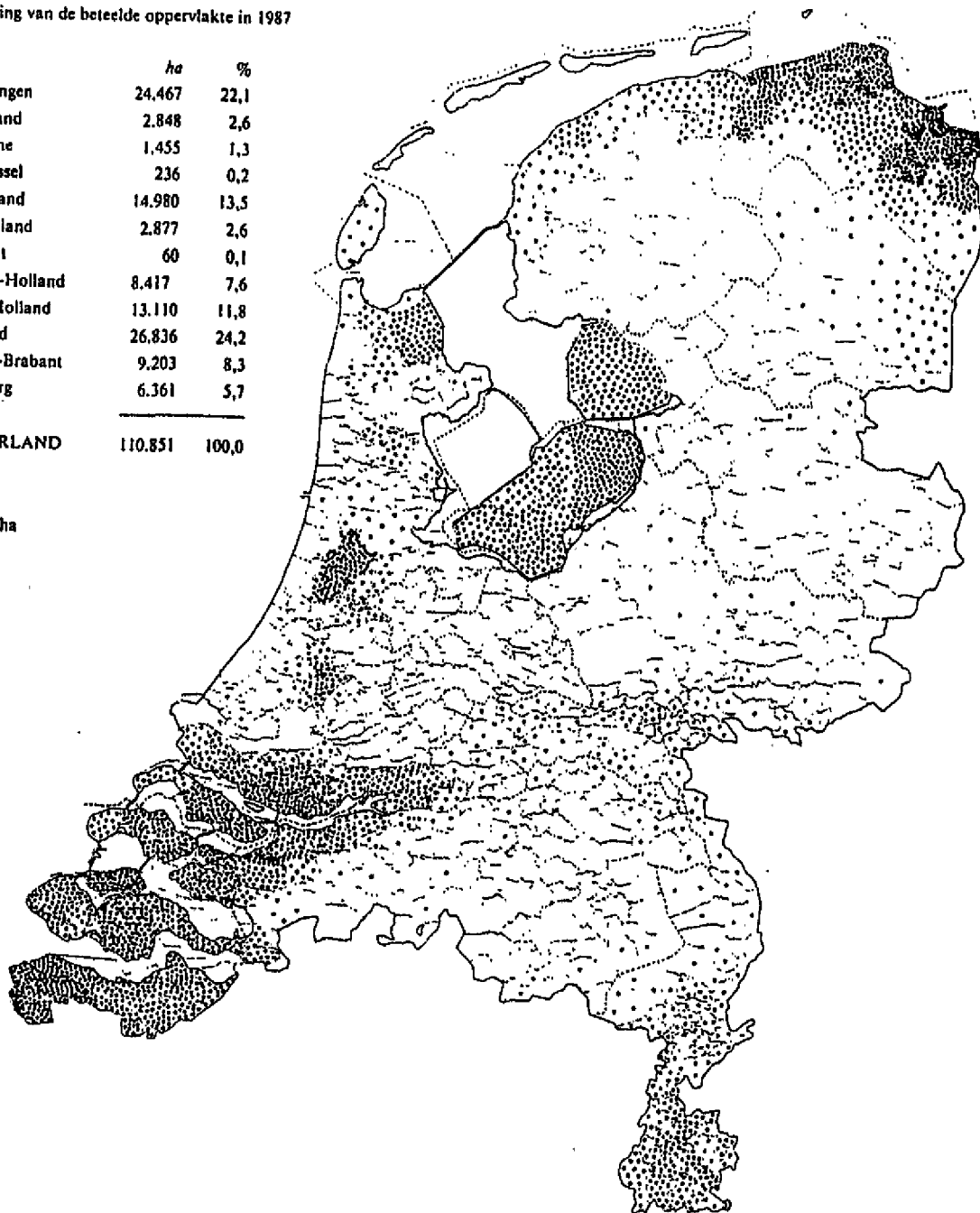
*Bron:* Landbouwtelling mei 1984

# Tarwe

spreiding van de beteelde oppervlakte in 1987

	ha	%
Groningen	24.467	22,1
Friesland	2.848	2,6
Drenthe	1.455	1,3
Overijssel	236	0,2
Flevoland	14.980	13,5
Gelderland	2.877	2,6
Utrecht	60	0,1
Noord-Holland	8.417	7,6
Zuid-Holland	13.110	11,8
Zeeland	26.836	24,2
Noord-Brabant	9.203	8,3
Limburg	6.361	5,7
<b>NEDERLAND</b>	<b>110.851</b>	<b>100,0</b>

• = 30 ha



*Samenstelling:*

• **MINISTERIE VAN LANDBOUW EN VISSERIJ**  
Secretariaat Statistiek en Documentatie

*Bron:* Landbouwtelling 1987

### Bijlage 3: Gebruikscondities voor dinoterb en DNOC

#### Dinoterb

Teelt	Gericht op	Toedieningswijze	Tijdstip van toepassing (frequentie)
wintergranen	éénjarige onkruiden	verspuiten	februari-april (1x)
zomergranen	éénjarige onkruiden	verspuiten	april (1x)
graszaad	éénjarige onkruiden	verspuiten	september-oktober (1x)
aardappelen	éénjarige onkruiden	verspuiten	mei (1-2x)
erwten	éénjarige onkruiden	verspuiten	mei (1-2x)
tuin-, veld- en stambonen	éénjarige onkruiden	verspuiten	maart-juli (1x)

#### Opmerkingen:

- vliegtuigtoepassingen zijn verboden;
- na veel regen zijn de gewassen gevoelig voor verbranding door dinoterb;
- gevoelige onkruiden zijn muur, hennepnetel, kamille, ereprijssoorten, perzikkruid, witte ganzevoet, herik, herderstasje, kleefkruid, korenbloem, gele ganzebloem en spurrie.

## DNOC

Teelt	Gericht op	Toedieningswijze	Tijdstip van toepassing (frequentie)
pootaardappelen consumptieaardappelen bloembollen vlas aardappelen erwten, stambonen, veldbonen, maïs	virussen <i>Phytophthora infestans</i> virussen éénjarige onkruiden onkruid onkruid	verspuiten verspuiten verspuiten verspuiten verspuiten	juli-augustus

**Opmerking:**

- vliegtuigtoepassing is verboden.

## Bijlage 4: Aanvoer van fenolherbiciden via de Rijn en Maas

Data uit Puijker en Van Genderen (1991 en 1992), en Janssen en Van Genderen (1993) zie tabel 5.1a, b en c (hoofdstuk 5).

De gemiddelde aanvoerconcentratie wordt berekend als:

$$c_{\text{aanvoer}} = x * c_{\text{gemiddeld, gemeten}} + (1-x) * 0,5 * \text{detektielgrens}$$

waarbij x afhankelijk is van het aantal positieve waarnemingen,

$$c_{\text{aanvoer}} = 0 \text{ als } a = 0;$$

x = 0 als > 0 tot 25 % van de waarnemingen positief is;

x = 0,25 als 25 tot 50 % van de waarnemingen positief is;

x = 0,5 als 50 tot 75 % van de waarnemingen positief is;

x = 0,75 als meer dan 75 % van de waarnemingen positief is.

x = 1 als 100 % van de waarnemingen positief is.

Tabel IV.1: Berekening gemiddelde aanvoerconcentratie van dinoseb, dinoterb en DNOC in de Rijn (DG = detektielgrens; a= aantal waarnemingen boven de detektielgrens; n = totaal aantal waarnemingen).

rivier stof jaar	DG ( $\mu\text{g/l}$ )	a/n	gem.a ( $\mu\text{g/l}$ )	x	$c_{\text{aanvoer}}$ ( $\mu\text{g/l}$ )
<b>dinoseb</b>					
1990	0,03	9/13	0,10	0,5	0,0575
1991	0,03	6/13	0,07	0,5	0,0425
1992	0,03	3/13	0,09	0	0,015
gemiddelde					<b>0,038</b>
$c_{\text{aanvoer, dinoseb}}$					
<b>dinoterb</b>					
1990	0,03	1/13	0,03	0	0,015
1991	0,03	2/13	0,14	0	0,015
1992	0,03	1/13	0,04	0	0,015
gemiddelde					<b>0,015</b>
$c_{\text{aanvoer, dinoterb}}$					
<b>DNOC</b>					
1990	0,03	3/13	0,08	0	0,015
1991	0,03	5/13	0,04	0,25	0,02125
1992	0,03	5/13	0,05	0,25	0,02375
gemiddelde					<b>0,02</b>
$c_{\text{aanvoer, DNOC}}$					

De jaarlijkse aanvoer via de Rijn (debiet 1937 m<sup>3</sup>/s) bedraagt:

$$1937 \times (60 \times 60 \times 24 \times 365) \times (0,0383 + 0,015 + 0,02) \times 10^{-3} = 4,5 \text{ ton.}$$

Tabel IV.2: Berekening gemiddelde aanvoerconcentratie van dinoseb, dinoterb en DNOC in de Maas (Eijsden) (DG = detektielgrens; a = aantal waarnemingen boven de detektielgrens; n = totaal aantal waarnemingen).

<b>rivier stof jaar</b>	<b>DG (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>a/n</b>	<b>gem.a (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>x</b>	<b>c<sub>aanvoer</sub> (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>
<b>dinoseb</b>					
1990	0,03	0/13	-	-	0,0
1991	0,03	1/12	0,07	0	0,015
1992	0,03	1/13	0,12	0	0,015
<b>gemiddelde</b>					<b>0,01</b>
<b>c<sub>aanvoer, dinoseb</sub></b>					
<b>dinoterb</b>					
1990	0,03	0/13	-	-	0,0
1991	0,03	0/13	-	-	0,0
1992	0,03	0/13	-	-	0,0
<b>gemiddelde</b>					<b>0,0</b>
<b>c<sub>aanvoer, dinoterb</sub></b>					
<b>DNOC</b>					
1990	0,03	7/13	0,05	0,5	0,0325
1991	0,03	6/13	0,05	0,25	0,0238
1992	0,03	9/13	0,07	0,13	0,0425
<b>gemiddelde</b>					<b>0,0329</b>
<b>c<sub>aanvoer, DNOC</sub></b>					

De totale jaarlijkse aanvoer via de Maas (gemiddeld debiet 185 m<sup>3</sup>/s) bedraagt:

$$185 \times (60 \times 60 \times 24 \times 365) \times (0,01 + 0 + 0,0329) \times 10^{-3} = 0,25 \text{ ton.}$$

Voor DNOC zijn de emissies door productie en formulering in de Nieuwe Waterweg geschat op 0,007 ton/jaar.

De gezamenlijke jaarlijkse aanvoer van de fenolherbiciden dinoseb, dinoterb en DNOC via Rijn en Maas is derhalve geschat op 4,7 ton.

Voor de afzonderlijke fenolherbiciden zijn de geschatte aanvoerhoeveelheden:

dinoseb: 2,4 ton/jaar;

dinoterb: 0,92 ton/jaar;

DNOC: 1,4 ton/jaar.

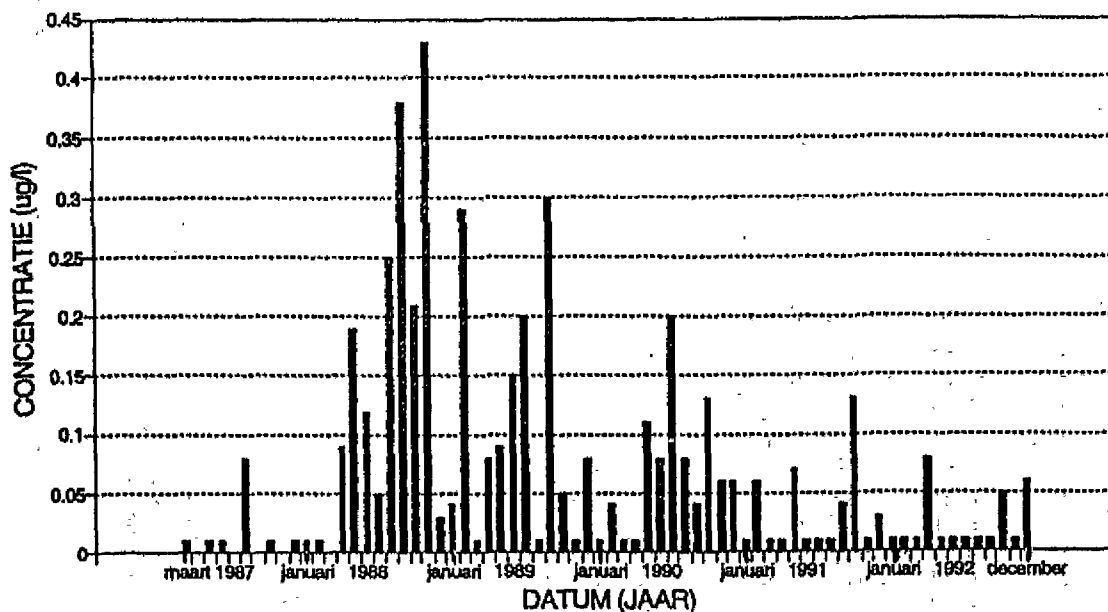


**Figuren**

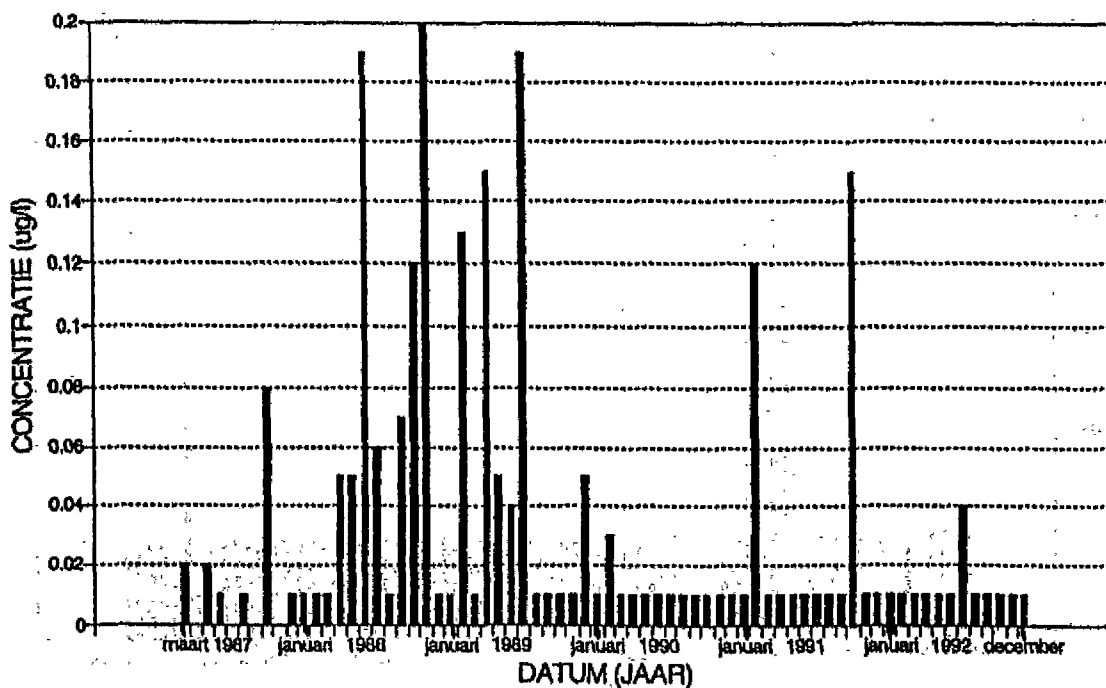
uit: Janssen, H.M.J. en J. van Genderen

Organische microverontreinigingen in de Rijn en de Maas in 1992;  
bestrijdingsmiddelen en mutageniteit; KIWA, SWO 93.265, mei 1993.

## DINOSEB IN DE RIJN LOBITH 1987-1992

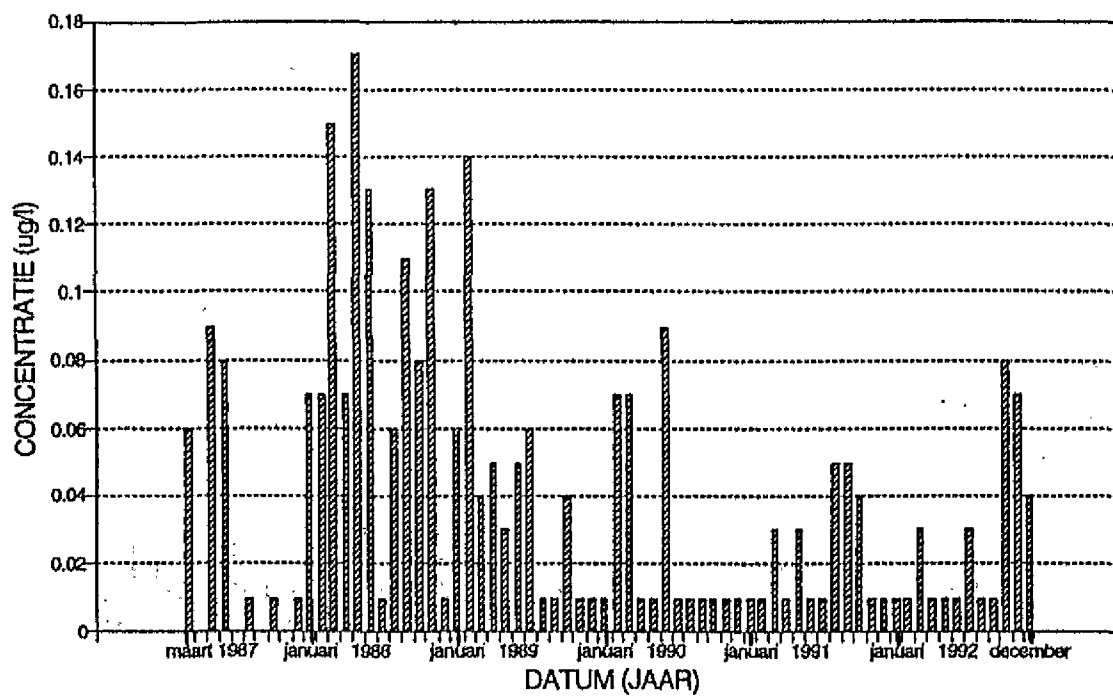


## DINOTERB IN DE RIJN LOBITH 1987-1992



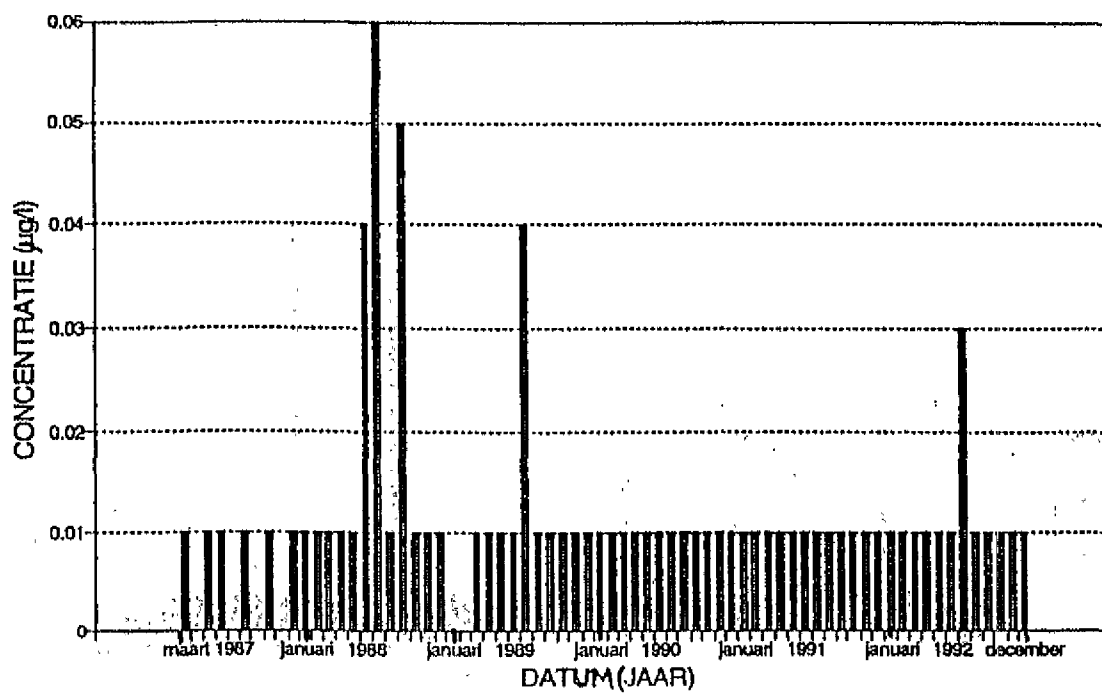
# DNOC IN DE RIJN

LOBITH 1987-1992



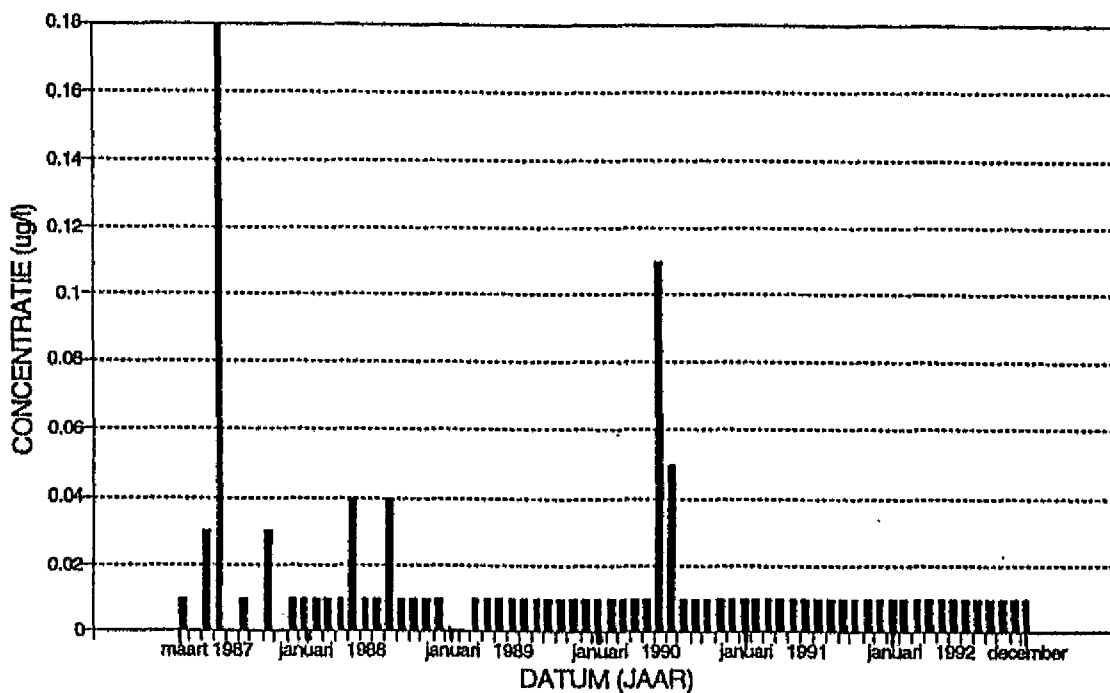
# DINOSEB IN DE MAAS

KEIZERSVEER 1987-1992



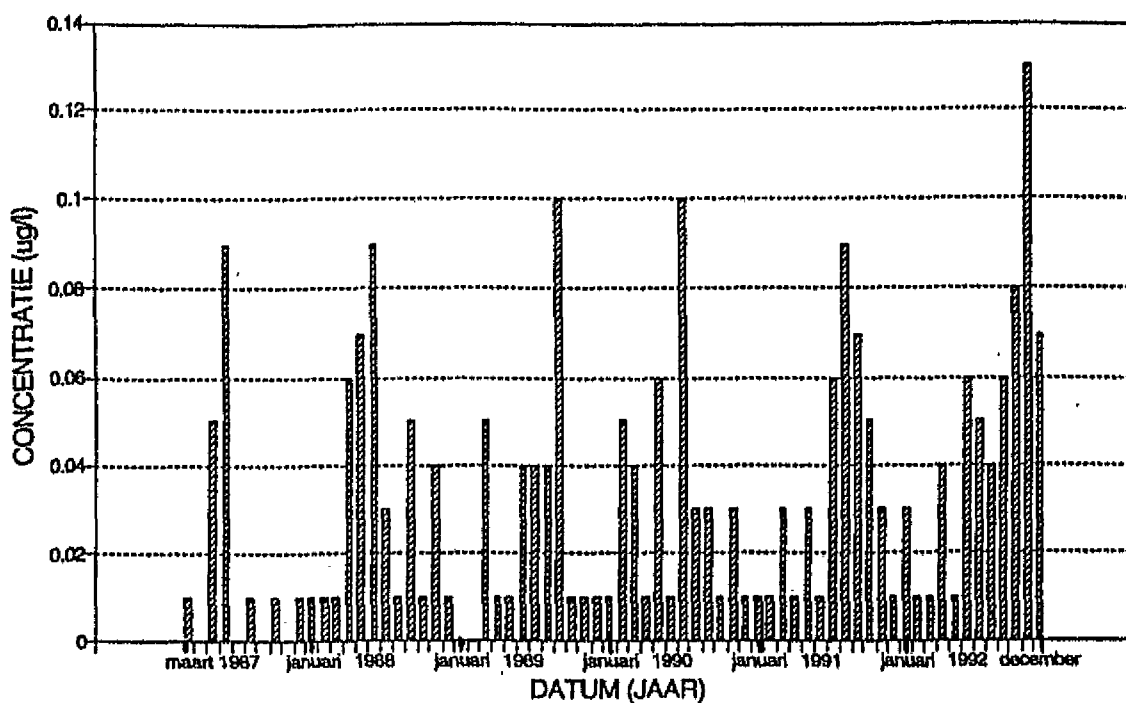
# DINOTERB IN DE MAAS

## KEIZERSVEER 1987-1992

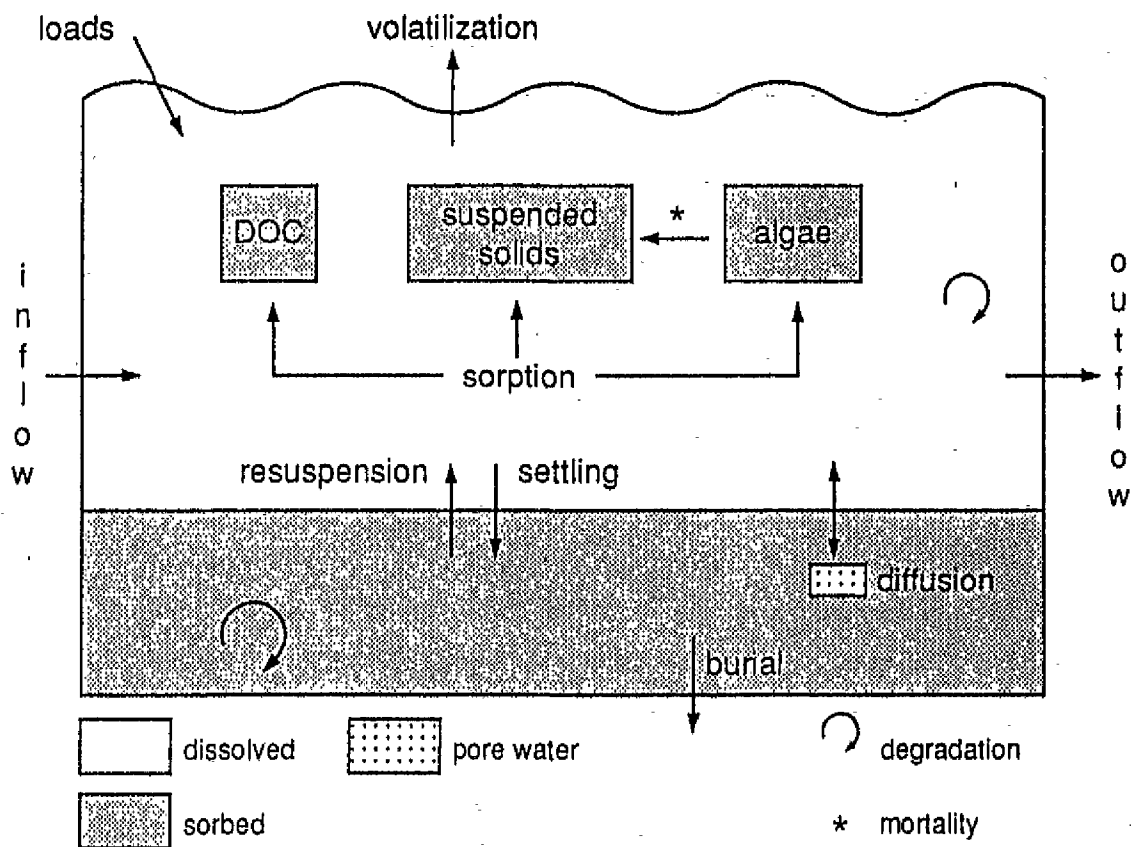


# DNOC IN DE MAAS

## KEIZERSVEER 1987-1992



**Bijlage 5: SOM-3: processchema, systeemkenmerken, stoffeigenschappen, resultaten**  
**ECoS: hydrodynamische gegevens, randvoorwaarden en procesformuleringen**



Figuur 1: Schematische weergave van de in model SOM-3 gesimuleerde processen

## INVOER EN UITVOER VOOR EEN VAART

### Systemgegevens

system name	: Vaart
area (km2)	: .7500E-01
depth (m)	: .1250E+01
flow (m3/s)	: .5000E-01
susp.sol. boundary (g_dw/m3)	: .1600E+02
% OC in ssb (%)	: .1200E+02
ss (g_dw/m3)	: .1400E+02
% OC in ss (%)	: .1200E+02
phytoplankton (g_dw/m3)	: .1000E-04
% OC in phyt (%)	: .4300E+02
nett detritus (g_dw/m3/day)	: .2000E+00
settling velocity (m/day)	: .1500E+01
resuspension (g_dw/m2/day)	: .2063E+02
balancing item	: resuspension
DOC, water (g_OC/m3)	: .5710E+01
DOC, porewater (g_OC/m3)	: .2500E+02
diffusion length (m)	: .1000E-01
sediment depth (m)	: .7500E-01
porosity (-)	: .5000E+00
specific weight (kg/m3)	: .2500E+04
% OC in sediment (%)	: .8500E+01
conversion OC-dw (g_dw/g_OC)	: .1700E+01
mineralisation rate (1/day)	: .1100E+00

### Massabalans zwevend stof

suspended solids	: .1400E+02 g_dw/m3	.1680E+01 g_OC/m3
phytoplankton	: .1000E-04 g_dw/m3	.4300E-05 g_OC/m3
sediment solids	: .1250E+07 g_dw/m3	.1063E+06 g_OC/m3
advective input	: .1152E+00 g_dw/m2	.1382E-01 g_OC/m2
nett mortality	: .2500E+00 g_dw/m2	.1075E+00 g_OC/m2
settling	: .2100E+02 g_dw/m2	.2520E+01 g_OC/m2
resuspension	: .2063E+02 g_dw/m2	.2399E+01 g_OC/m2
nett settling	: .3652E+00 g_dw/m2	.1213E+00 g_OC/m2
mineralisation	: .1870E+00 g_dw/m2	.1100E+00 g_OC/m2
burial	: .1782E+00 g_dw/m2	.1132E-01 g_OC/m2
% OC at upper sediment boundary	: .1162E+02	
% OC at lower sediment boundary	: .6355E+01	

## Stofeigenschappen dinoterb

micro-pollutant name	:	dinoterb
micro-pollutant type	:	organic pollutant
input load (g/day)	:	.6050E+02
Koc (log(l/kgOC))	:	.2100E+01
Xdoc (-)	:	.2500E+00
Xphyt (-)	:	.1000E+01
1st-order decay water (1/day)	:	.1150E-01
1st-order decay sedim (1/day)	:	.0000E+00
molecular diff. (m <sup>2</sup> /day)	:	.1500E-03
Henry constant (Pa.m <sup>3</sup> /mole)	:	.3200E-03
transp. coeff. air (m/day)	:	.7000E+03
transp. coeff. water (m/day)	:	.1000E+01
fixed sed. conc. (µg/kg_OC)	:	.0000E+00

## Berekende concentraties dinoterb in water en sediment

<u>Surface Water:</u>		
total concentration	(ng/l)	: .1119E+05
dissolved concentration	(ng/l)	: .1119E+05
sorbed to sediment	(µg/kgOC)	: .1409E+04
sorbed to algae	(µg/kgOC)	: .1409E+04
sorbed to suspended solids	(%)	: 1
sorbed to algae	(%)	: 1
sorbed to DOC	(%)	: 1
dissolved	(%)	: 100
<u>Sediment:</u>		
concentration porewater	(ng/l)	: .1121E+05
sorbed to sediment	(µg/kgOC)	: .1409E+04
sorbed to sediment	(%)	: 97
sorbed to DOC	(%)	: 1
dissolved	(%)	: 5

## Massabalans dinoterb

<u>Mass Balance:</u>			
input	(g/day):	.6050E+02	100 %
outflow	(g/day):	-.4835E+02	79.9
volatilization	(g/day):	-.7988E-01	0.13
decay in water	(g/day):	-.1207E+02	20.0
settling	(g/day):	.2662E+00	0.44
resuspension	(g/day):	-.2535E+00	0.42
net settling	(g/day):	.1272E-01	0.02
diffusion	(g/day):	-.1152E-01	0.02
decay in sediment	(g/day):	.0000E+00	0.00
burial	(g/day):	-.1197E-02	0.00
estimated t <sub>50</sub>	(year):	.2801E+006	

## Stofeigenschaften DNOC

micro-pollutant name	: DNOC
micro-pollutant type	: organic pollutant
input load (g/day)	: .5180E+02
Koc (log(l/kgOC))	: .1820E+01
Xdoc (-)	: .2500E+00
Xphyt (-)	: .1000E+01
1st-order decay water (1/day)	: .1150E-01
1st-order decay sedim (1/day)	: .0000E+00
molecular diff. (m2/day)	: .1500E-03
Henry constant (Pa.m3/mole)	: .1100E-01
transp. coeff. air (m/day)	: .7000E+03
transp. coeff. water (m/day)	: .1000E+01
fixed sed. conc. (µg/kg_OC)	: .0000E+00

## Berekende concentraties DNOC in water en sediment

<u>Surface Water:</u>	
total concentration (ng/l)	: .9180E+04
dissolved concentration (ng/l)	: .9179E+04
sorbed to sediment (ug/kgOC)	: .6064E+03
sorbed to algae (ug/kgOC)	: .6064E+03
sorbed to suspended solids (%)	: 1
sorbed to algae (%)	: 1
sorbed to DOC (%)	: 1
dissolved (%)	: 100
<u>Sediment:</u>	
concentration porewater (ng/l)	: .9188E+04
sorbed to sediment (ug/kgOC)	: .36065+03
sorbed to sediment (%) : 94	
sorbed to DOC (%)	: 1
dissolved (%)	: 8

## Massabalans DNOC

<u>Mass Balance:</u>			
input	(g/day)	: .5180E+02	100 %
outflow	(g/day)	: -.3966E+02	76.6
volatilization	(g/day)	: -.2245E+01	4.34
decay in water	(g/day)	: -.9897E+01	19.1
settling	(g/day)	: .1146E+00	0.2
resuspension	(g/day)	: -.1091E+00	0.2
nett settling	(g/day)	: .5501E-02	0.01
diffusion	(g/day)	: -.4986E-02	0.01
decay in sediment	(g/day)	: .0000E+00	0.00
burial	(g/day)	: -.5151E-03	0.00
estimated t <sub>50</sub>	(year)	: .1538E+00	

# INVOER EN UITVOER VOOR EEN GROOT STAGNANT WATER

## Systeemgegevens

system name	:	ijsselmeer
area (km2)	:	.1150E+04
depth (m)	:	.4290E+01
flow (m3/s)	:	.4200E+03
susp.sol. boundary (g_dw/m3)	:	.1750E+02
% OC in ssb (%)	:	.1100E+02
ss (g_dw/m3)	:	.1500E+02
% OC in ss (%)	:	.1300E+02
phytoplankton (g_dw/m3)	:	.7000E+01
% OC in phyt (%)	:	.4300E+02
net detritus (g_dw/m3/day)	:	.6500E+00
settling velocity (m/day)	:	.1500E+01
resuspension (g_dw/m2/day)	:	.1985E+02
balancing item	:	resuspension
DOC, water (g_OC/m3)	:	.5000E+01
DOC, porewater (g_OC/m3)	:	.2500E+02
diffusion length (m)	:	.1000E-01
sediment depth (m)	:	.1000E+00
porosity (-)	:	.5000E+00
specific weight (kg/m3)	:	.2500E+04
% OC in sediment (%)	:	.3500E+01
conversion OC-dw (g_dw/g_OC)	:	.1700E+01
mineralisation rate (1/day)	:	.1080E+01

## Massabalans zwevend stof

suspended solids:	.1500E+02 g_dw/m3	.1950E+01 g_OC/m3
phytoplankton:	.7000E+01 g_dw/m3	.3010E+01 g_OC/m3
sediment solids:	.1250E+07 g_dw/m3	.4375E+05 g_OC/m3
advective input:	-.1420E+0 g_dw/m2	-.9577E-01 g_OC/m2
net mortality :	.2788E+01 g_dw/m2	.1199E+01 g_OC/m2
settling :	.2250E+02 g_dw/m2	.2925E+01 g_OC/m2
resuspension:	.1985E+02 g_dw/m2	.1822E+01 g_OC/m2
net settling:	.2647E+01 g_dw/m2	.1103E+01 g_OC/m2
mineralisation:	.1836E+01 g_dw/m2	.1080E+01 g_OC/m2
burial:	.8105E+00 g_dw/m2	.2329E-01 g_OC/m2
% OC at upper sediment boundary:	.9176E+01	
% OC at lower sediment boundary:	.2873E+01	



## Stofeigenschappen dinoterb

micro-pollutant name	:	dinoterb
micro-pollutant type	:	organic pollutant
input load (g/day)	:	.1630E+06
Koc (log(l/kgOC))	:	.2100E+01
Xdoc (-)	:	.2500E+00
Xphyt (-)	:	.1000E+01
1st-order decay water (1/day)	:	.1150E-01
1st-order decay sedim (1/day)	:	.0000E+00
molecular diff. (m2/day)	:	.1500E-03
Henry constant (Pa.m3/mole)	:	.3200E-03
transp. coeff. air (m/day)	:	.7000E+03
transp. coeff. water (m/day)	:	.1000E+01
fixed sed. conc. (µg/kg_OC)	:	.0000E+00

## Berekende concentraties dinoterb in water en sediment

<u>Surface Water:</u>			
total concentration	(ng/l)	:	.1750E+04
dissolved concentration	(ng/l)	:	.1749E+04
sorbed to sediment	(µg/kgOC)	:	.2202E+03
sorbed to algae	(µg/kgOC)	:	.2202E+03
sorbed to suspended solids	(%)	:	1
sorbed to algae	(%)	:	1
sorbed to DOC	(%)	:	1
dissolved	(%)	:	100
<u>Sediment:</u>			
concentration porewater	(ng/l)	:	.1780E+04
sorbed to sediment	(µg/kgOC)	:	.2237E+03
sorbed to sediment	(%)	:	93
sorbed to DOC	(%)	:	1
dissolved	(%)	:	9

## Massabalans dinoterb

<u>Mass Balance:</u>				
input	(g/day)	:	.1630E+06	100 %
outflow	(g/day)	:	-.6351E+05	39.0
volatilization	(g/day)	:	-.1914E+03	0.1
decay in water	(g/day)	:	-.9929E+05	60.9
settling	(g/day)	:	.7405E+03	0.5
resuspension	(g/day)	:	-.4687E+03	0.3
net settling	(g/day)	:	.2719E+03	0.2
diffusion	(g/day)	:	-.2659E+03	0.2
decay in sediment	(g/day)	:	.0000E+00	0.00
burial	(g/day)	:	-.5991E+01	0.00
estimated $t_{50}$	(year)	:	.1615E+00	

## Stofeigenschaften DNOC

micro-pollutant name	:	chlorprofam
micro-pollutant type	:	organic pollutant
input load (g/day)	:	.1340E+06
Koc (log(l/kgOC))	:	.2770E+01
Xdoc (-)	:	.3000E+00
Xphyt (-)	:	.1000E+01
1st-order decay water (1/day)	:	.2770E-01
1st-order decay sedim (1/day)	:	.0000E+00
molecular diff. (m2/day)	:	.1500E-03
Henry constant (Pa,m3/mole)	:	.2100E-02
transp. coeff. air (m/day)	:	.7000E+03
transp. coeff. water (m/day)	:	.1000E+01
fixed sed. conc. (µg/kg_OC)	:	.0000E+00

## Berekende concentraties DNOC in water en sediment

<u>Surface Water:</u>		
total concentration	(ng/l)	: .1385E+04
dissolved concentration	(ng/l)	: .1384E+04
sorbed to sediment	(µg/kgOC)	: .9145E+02
sorbed to algae	(µg/kgOC)	: .9145E+02
sorbed to suspended solids	(%)	: 1
sorbed to algae	(%)	: 1
sorbed to DOC	(%)	: 1
dissolved	(%)	:100
<u>Sediment:</u>		
concentration porewater	(ng/l)	: .1397E+04
sorbed to sediment	(µg/kgOC)	: .9223E+02
sorbed to sediment	(%)	:86
sorbed to DOC	(%)	: 1
dissolved	(%)	:16

## Massabalans DNOC

<u>Mass Balance:</u>			
input	(g/day) :	.1340E+06	100%
outflow	(g/day) :	-.5025E+05	37,5
volatilization	(g/day) :	-.5192E+04	3,9
decay in water	(g/day) :	-.7856E+05	58,6
settling	(g/day) :	.3076E+03	0,2
resuspension	(g/day) :	-.1932E+03	0,1
nett settling	(g/day) :	.1144E+03	0,1
diffusion	(g/day) :	-.1119E+03	0,1
decay in sediment	(g/day) :	.0000E+00	0,00
burial	(g/day) :	-.2470E+01	0,00
estimated t50	(year) :	.1044E+00	

## ECoS Eems estuarium modellering fenolherbiciden

**CONTAMINANTS:** 1. DINOTERB  
2. DNOC

### ESTUARY SHAPE:

The estuary cross sectional area ( $E_a$ , sq m) is linearly interpolated from the distance along the estuary ( $X$ , m) and the associated area values ( $A$ , sq m) using a table function:  $E_a = FNAREA(X)$  (see table).

The estuary aspect ratio ( $E_r$ ) is constant:  $E_r = 20$  This value is typical of trumpet-shaped estuaries. (See: Final Report IMER-NERC on DOE Contract PECD7/8/76, Modelling dispersal and inputs of organotins in estuaries, 1988).

Afmetingen van de model-compartimenten.

compartiment no.	afstand tot in-stroom (km)	breedte (m)	volume ( $10^6 \cdot m^3$ )	dwarsdoorsnede ( $10^3 \cdot m^2$ )
1	0	219	0,12	2,4
2 (Leer)	5	219	0,12	2,4
3	10	219	0,12	2,4
4	15	224	0,13	2,5
5 (Emden)	20	232	0,16	2,7
6	25	272	0,16	3,7
7 (Dollard)	30	338	0,24	5,7
8 (Delfzijl)	35	616	0,62	19,1
9	40	671	1,04	22,5
10	45	752	1,27	28,3
11 (Eemshaven)	50	981	1,91	48,1
12	55	982	2,41	48,2
13 (Borkum)	60	982	2,41	48,2

### FLOW AND DISPERSION:

Water dispersion ( $K_w$ , sq m/sec) is related to net seaward flow water of water ( $Q$ , cub m/sec) divided by the cross-sectional area ( $A$ ), salinity ( $S$ , g/l) and salinity gradient:

$$K_w = Q \cdot S / (A \cdot (dS/dX))$$

$$\text{Where: } dS = .6250E-03 \quad dX = 1.0$$

Particle dispersion ( $K_p$ , sq m/sec) is related to net water velocity ( $U$ , m/sec), tidal range ( $R$ , metres) and salinity ( $S$ , g/l) by:

$$K_p = P_1 \cdot U + P_2 \cdot R \cdot S$$

$$\text{Where: } P_1 = 20.5 \quad P_2 = 4.1$$

Particle flow ( $U_p$ , m/sec) is related to net water velocity ( $U$ , m/sec), tidal range ( $R$ , metres) and salinity ( $S$ , g/l) by:

$$U_p = P_3 \cdot U - P_4 \cdot R \cdot S$$

$$\text{Where: } P_3 = .5 \quad P_4 = .57E-02$$

**Bed dispersion** ( $K_b$ , sq m/sec) is related to net water velocity ( $U$ , m/sec), tidal range ( $R$ , metres) and salinity ( $S$ , g/l) by:

$$K_b = P_5 * U + P_6 * R * S$$

$$\text{Where: } P_5 = .15 \quad P_6 = .15$$

**Bed flow** ( $U_b$ , m/sec) is related to net water velocity ( $U$ , m/sec), tidal range ( $R$ , metres) and salinity ( $S$ , g/l) by:

$$U_b = P_7 * U - P_8 * R * S$$

$$\text{Where: } P_7 = .1E-01 \quad P_8 = .1E-03$$

**Bed - water-column exchange** ( $E_x$ , kg/sq m/sec) is related to BEP concentration ( $PE$ , g/l) by:

$$E_x = P_9 * PE$$

$$\text{Where: } P_9 = .1E-02$$

**Tidal excursion** ( $T_x$ , m; the distance a waterparcel is displaced during half a tidal period) varies from approx. 17km (inlet) and 12km in the Dollard (Baretta and Ruardij, 1988, p21):

$$T_x = \text{FNEXCURS}(X)$$

## BOUNDARY CONDITIONS:

-----  
SPRING TIDE = 3.90 m

NEAP TIDE = 2.10 m

WINTER/SUMMER RUNOFF RATIO = 3.000;

sd. (log10 RUNOFF (cub m/s)) = .30

**Salinity** at the river Ems end of the estuary ( $S_p$ , g/l) is 0.3 (Robaczewska, 1992):

$$S_f = 0.3$$

**Salinity** at the sea end of the estuary ( $S_s$ , g/l) is a function of river discharge  $Q$

(cub m/sec): (Helder, 82):

$$S_s = \text{FNSALS}(Q)$$

**Permanently suspended particle concentration** at the river end of the estuary ( $P_p$ , g/l) between Emden and Leer is constant (Baretta, 1988):

$$P_f = 0.2$$

**Permanently suspended particle concentration** at the sea end of the estuary ( $P_s$ , g/l) is approx. 5 mg/l (Baretta, 1988):

$$P_s = 0.005$$

**Bed exchange particle concentration** at the river end of the estuary ( $E_p$ , g/l) is constant:

$$E_f = 0.5E-3$$

**Bed exchange particle concentration** at the sea end of the estuary ( $E_s$ , g/l) is zero:

$$E_s = 0.0$$

**Mobile bed sediment load** at the river end of the estuary ( $B_p$ , kg/sq m) is constant:

$$B_f = 1.0$$

**Mobile bed sediment load** at the sea end of the estuary ( $B_s$ , kg/sq m) is zero:

$$B_s = 0.0$$

**Tributary salinity input concentration** ( $Q_s$ , g/l) is 25 (at compartment 7):

(Helder en Ruardij, 1982, p. 297);

$$Q_s = 25$$

**Tributary (WWA) permanently suspended particle input concentration** ( $Q_p$ , g/l) is

0.2 : (De Jonge and Essink, 1992, p.31) :

$$Q_p = 0.2$$

Tributary (WWA) bed exchange particle input expressed as an equivalent concentration ( $Q_b$ , g/l) is equal to Ems:  $Q_b = 0.0005$

Tributary mobile bed sediment input expressed as an equivalent concentration ( $Q_b$ , g/l) is zero (mud-importing area) : (Annual accretion of the Dollard = 1.41E06 ton mud/y; see Jonge & Essink, 1992):  $Q_b = 0.0$

## CONTAMINANT PROPERTIES: DINOTERB

-----

Dinoterb particle-water partition ( $K_d$ , l/g) is related to proportion o.c. of the particles ( $q_{oc}$ ) (Jaarboek 1990, p.110) and the oc. norm. sorption coeff.  $K_{oc}$  (l/kg oc) (SOM-3):  $K_{d1} = q_{oc} * K_{oc} / 1000$   
Where:  $q_{oc} = .3000E-01$   $K_{oc} = 125.9$

Photo-oxidation of DINOTERB could be important. Bacterial breakdown is taken zero for sediment (no info). See SOM-3 for more details. Overall degr.  $M_w$  (proportion/day) = 1.15E-02 day<sup>-1</sup>;

$$M_{w1} = g$$

Where:  $g = .1331E-06$  (sec<sup>-1</sup>)

DINOTERB degradation on suspended particles ( $M_p$ , proportion/second) is constant taken zero (no info) :  $M_{p1} = \text{const.}$   
Where:  $\text{const.} = 0.00$

DINOTERB degradation in bed sediment ( $M_b$ , proportion/second) is constant (taken zero, no info):  $M_{b1} = \text{const.}$   
Where:  $\text{const.} = 0.0$

The atmospheric exchange rate ( $A_r$ , m/s) for DINOTERB is determined from its Henry's law const (h), air and water exchange constants ( $c_a$ ,  $c_w$ ) and molecular weight (m):

$$C_w = K_w * D^{0.673} * m^{0.5}$$
$$C_a = K_a * m^{0.5}$$
  
$$A_{r1} = \frac{h * c_a * c_w}{(h * c_a + c_w / D^{0.673}) * D^{1.673} * \text{SQRT}(m)}$$

Where:  $h = .3200E-03$   $c_a = .1255$   
 $m = 240.2$   $c_w = .5310E-03$

The DINOTERB concentration which would be in equilibrium with the atmosphere ( $A_q$ , g/l) is zero:  $A_{q1} = 0$

The partition rate for DINOTERB ( $P_p$ , /sec) is effectively instantaneous:  $P_{p1} = 1E6$

## DNOC

-----

DNOC particle-water partition ( $K_d$ , l/g) is related to proportion o.c. of the particles ( $q_{oc}$ ) (Jaarboek 1990, p.110) and the o.c. norm. sorption coeff.  $K_{oc}$  (l/kg oc) (SOM-3):  $K_{d2} = q_{oc} * K_{oc} / 1000$   
Where:  $q_{oc} = .3000E-01$   $K_{oc} = 66.07$

Photo-oxidation of DNOC could be important. Info is scarce. Bacterial breakdown is taken 0 for sediment (no info). See SOM-3 for more details. Overall degr.

$$M_w \text{ (proportion/day)} = 1.15E-2 \text{ day}^{-1} : M_{w2} = g$$

Where:  $g = .1331E-06 \text{ sec}^{-1}$

**DNOC degradation** on suspended particles ( $M_p$ , proportion/second) is constant  
 taken zero (no info) :  $M_{p2} = \text{const.}$   
 Where:  $\text{const.} = .0000$

**DNOC degradation** in bed sediment ( $M_b$ , proportion/second) is constant (taken  
 zero, no info):  $M_{b2} = \text{const.}$   
 Where:  $\text{const.} = .0000$

**The atmospheric exchange rate** ( $A_r$ , m/s) for DNOC is determined from its  
 Henry's law const (h), air and water exchange constants ( $c_a$ ,  $c_w$ ) and molecular  
 weight (m):

$$C_w = K_w * D^{0.673} * m^{0.5}$$

$$C_a = K_a * m^{0.5}$$

$$A_{r2} = h * c_a * c_w / ((h * c_a + c_w / D^{0.673}) * D^{1.673} * \text{SQRT}(m))$$

Where:  $h = .1100E-01$        $c_a = .1140$   
 $m = 198.1$        $c_w = .4823E-03$

The DNOC concentration which would be in equilibrium with the atmosphere ( $A_q$ ,  
 g/l) is zero:  $A_{q2} = 0$

The partition rate for DNOC ( $P_r$ , /sec) is effectively instantaneous:  $P_{r2} = 1E6$

## **Bijlage 6: Gehanteerde klassificatiesystemen voor aquatische toxiciteit**

Toxiciteit voor algen (96-h, EC<sub>50</sub>), kreeftachtigen (48-h, LC<sub>50</sub>) en vissen (96-h, LC<sub>50</sub>):

<u>Klasse</u>	<u>E(L)C<sub>50</sub> (mg/l)</u>
zeer toxisch	< 1
matig toxisch	1 - 10
weinig toxisch	10 - 100
zeer weinig toxisch	> 100

Toxiciteit voor aquatische organismen: chronische testen:

<u>Klasse</u>	<u>NOEC (mg/l)</u>
zeer toxisch	< 0,01
matig toxisch	0,01 - 0,1
weinig toxisch	0,1 - 1
zeer weinig toxisch	> 1

## **Bijlage 7: Risico-schatting aquatische organismen conform CTB-beslisbomen**

### **Acute toxiciteitstesten: algen**

$PEC/EC_{50} > 0,3$	groot risico
$0,003 < PEC/EC_{50} \leq 0,3$	zie chronische toxiciteitsgegevens
$PEC/EC_{50} \leq 0,003$	klein risico

### **Acute toxiciteitsgegevens: kreeftachtigen en vissen**

$PEC/LC_{50} > 0,1$	groot risico
$0,001 < PEC/LC_{50} \leq 0,1$	zie chronische toxiciteitsgegevens
$PEC/LC_{50} \leq 0,001$	klein risico

### **Chronische toxiciteitstesten: algen, kreeftachtigen en vissen**

$PEC/NOEC > 0,1$	groot risico
$0,001 < PEC/NOEC \leq 0,1$	risico aanwezig
$PEC/NOEC \leq 0,001$	klein risico



## Bijlage 8: Gezondheidskundige gevaarsbeoordelingsmethode

In de recreatieve situatie kunnen gezondheidskundige gevaren optreden door direkt contact met verontreinigingen in het aquatische milieu (waterbodem, water). Spelende kinderen (1,5-4,5 jaar met een lichaamsgewicht van 14 kg) worden op grond van leeftijdsgebonden factoren gezien als de meest risicodragende groep. De relevante blootstellingsroutes zijn ingestie en dermaal contact. De inname (in mg/dag) tijdens een speeldag aan de waterkant kan voor de afzonderlijke blootstellingsroutes in een "worst-case" situatie als volgt worden berekend (een gedetailleerde onderbouwing wordt gegeven in BKH, 1991):

### Ingestie via sediment:

De ingestie via sediment is:

$$S_1 * 10^{-6} * \text{gehalte B}$$

waarin:

$S_1$  sediment inname in mg d.s./dag

$10^{-6}$  omrekeningsfactor bij grootheden in de aangegeven dimensies

B gehalte van verontreiniging in bodemmateriaal in mg/kg d.s.

### Ingestie via zwevend materiaal

De ingestie via zwevend materiaal is:

$$I * S_2 * 2 * 10^{-9} * \text{gehalte B}$$

I inname oppervlaktewater (50 ml/dag)

$S_2$  zwevende-stofconcentratie (300 mg d.s./l)

2 factor voor hogere concentraties in zwevend stof

B concentratie van verontreiniging in bodemmateriaal in mg/kg d.s.

### Ingestie via oppervlaktewater

De ingestie via oppervlaktewater is:

$$W_i * 10^{-3} * (10^{0,21}/f_{oc} * K_{ow}) * \text{gehalte B}$$

$W_i$  de inname van oppervlaktewater (50 ml/dag)

$10^{-3}$  omrekeningsfactor bij grootheden in de aangegeven dimensies

$f_{oc}$  fraktie organische koolstof in de waterbodem (0,05)

$K_{ow}$  verdelingscoëfficiënt octanol/water

B gehalte verontreiniging in bodemmateriaal (mg/kg d.s.)

## Dermaal kontakt met sediment

Het dermale kontakt met sediment is:

$$O_{\text{huid}} * B_{\text{b,huid}} * A * M * 10^{-6} * \text{gehalte B}$$

$O_{\text{huid}}$	blootgesteld huidoppervlak (2800 cm <sup>2</sup> )
$B_{\text{b,huid}}$	bedekking van de huid met bodemdeeltjes (0,5 mg d.s./cm <sup>2</sup> )
A	absorptiecoëfficiënt (0,12/dag)
M	matrixeffekt: het effect van binding van de verontreinigingen aan bodemdeeltjes op de opname door het lichaam (0,15)
$10^{-6}$	omrekeningsfaktor bij grootheden in de aangegeven dimensies
B	gehalte van verontreiniging in bodemmateriaal (mg/kg d.s.)

## Dermaal kontakt met zwevend materiaal

Dermaal kontakt met zwevend materiaal is verwaarloosbaar ten opzichte van dermaal kontakt met sediment.

## Dermaal kontakt met oppervlaktewater

Dermaal kontakt met oppervlaktewater is:

$$O_{\text{huid}} * t * A'' * B_{\text{w,huid}} * 10^{-9} * C_w$$

waarin:

$O_{\text{huid}}$	blootgesteld huidoppervlak (4560 cm <sup>2</sup> )
t	kontaktduur (3 uur/dag)
$A''$	absorptiecoëfficiënt (0,01/uur)
$B_{\text{w,huid}}$	bedekking van de huid met water (0,5 µg/cm <sup>2</sup> )
$10^{-9}$	omrekeningsfaktor bij grootheden in de aangegeven dimensies
$C_w$	concentratie in water; deze is:

$$(10^{0,21}) / (f_{\text{oc}} * K_{\text{ow}}) * 10^3 * \text{gehalte B}$$

met:

$f_{\text{oc}}$	fraktie organische koolstof in de waterbodem (0,05)
$K_{\text{ow}}$	verdelingscoëfficiënt octanol/water
$10^3$	omrekeningsfaktor bij grootheden in de aangegeven dimensies.

Voor het berekenen van de jaargemiddelde dagelijks inname dienen de vermelde formules met een faktor 30/365 te worden vermenigvuldigd; het aantal speeldagen per jaar aan de waterkant is gesteld op 30. Voor het berekenen van concentraties van individuele verontreinigingen in de waterbodem waarboven gezondheidskundige gevaren kunnen

optreden, wordt de jaargemiddelde dagelijkse totale inname via bovengenoemde blootstellingsroutes vergeleken met een gezondheidskundige advieswaarde, waarbij sprake is van maximaal toelaatbare risico (MTR; hier: ADI). Op deze manier kunnen HTOA-waarden worden afgeleid. In de rapportage van BKH (1991) is het niveau waarbij sprake is van MTR gekoppeld aan het interventiewaardeniveau, een milieukwaliteitsniveau dat wordt vastgesteld met het oog op directe maatregelen en waarbij sprake is van "ernstig risico voor de volksgezondheid". Voor de berekening van HTOA-waarden voor de waterbodem waarboven sprake is van "ernstig risico" is aangenomen dat de totale bijdrage van blootstelling aan de waterbodem maximaal 5% van het MTR mag bedragen. Bij gebruik van dit percentage wordt verwacht voldoende rekening te houden met de bijdrage van andere bronnen, maar ook met de bijdrage van andere stoffen, die vergelijkbare effecten kunnen veroorzaken.